

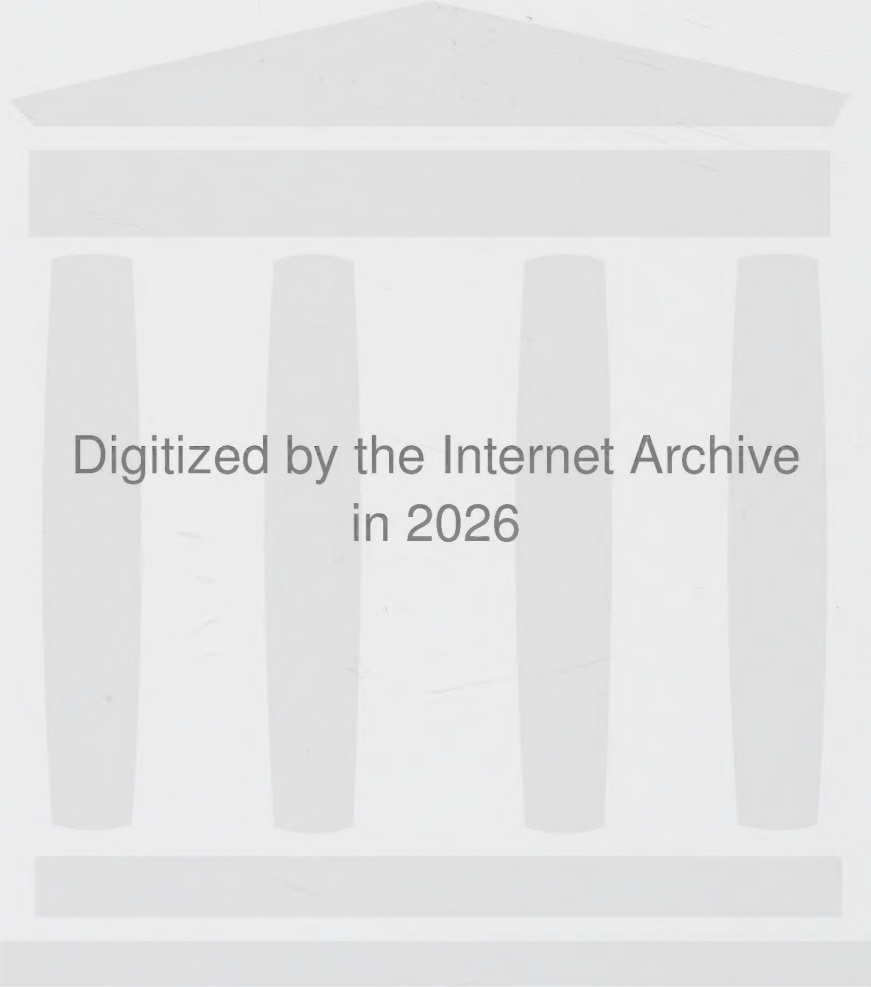
**BEITRÄGE ZUR STRUKTURCHEMIE
SECHSFACH KOORDINierter
KUPFER(II)- UND MANGAN(III)-VERBINDUNGEN**

HABILITATIONSSCHRIFT
zur Erlangung der *venia legendi*
vorgelegt
der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von
ERICH DUBLER

Mai 1976

1977
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507210_0017

**BEITRÄGE ZUR STRUKTURCHEMIE
SECHSFACH KOORDINierter
KUPFER(II)- UND MANGAN(III)-VERBINDUNGEN**

HABILITATIONSSCHRIFT
zur Erlangung der *venia legendi*
vorgelegt
der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von
ERICH DUBLER

Mai 1976

INHALTSVERZEICHNIS

<u>1.</u>	<u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....</u>	<u>1</u>
<u>2.</u>	<u>METHODEN DER PRAEPARATION UND STRUKTURBESTIMMUNG, KRISTALL-DATEN.....</u>	<u>9</u>
<u>3.</u>	<u>ZUR STRUKTURCHEMIE SECHSFACH KOORDINierter Cu(II)-VERBIN-DUNGEN.....</u>	<u>14</u>
<u>3.1.</u>	<u>(4+2)-TETRAGONAL ELONGIERTE OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION.....</u>	<u>18</u>
<u>3.1.1.</u>	<u>Charakterisierung isolierter $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$-Oktaeder in $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$.....</u>	<u>18</u>
<u>3.1.2.</u>	<u>Die Tetragonalität (4+2)-verzerrter CuO_6-Oktaeder...</u>	<u>22</u>
<u>3.1.3.</u>	<u>Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.....</u>	<u>25</u>
<u>3.1.4.</u>	<u>(4+2)-Verzerrung eines $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$-Oktaeders, Nachweis der neuartigen Polyjodidgruppe J_4^{2-} in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$.....</u>	<u>36</u>
<u>3.2.</u>	<u>UNVERZERRT OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION; THERMO-ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DYNAMISCHER JAHN-TELLER-EFFEKTE...</u>	<u>44</u>
<u>3.2.1.</u>	<u>Uebersicht unverzerrt oktaedrischer Cu(II)-Strukturen; dynamische Jahn-Teller-Effekte.....</u>	<u>44</u>
<u>3.2.2.</u>	<u>Thermoanalytischer Nachweis von Jahn-Teller-Phasenübergängen.....</u>	<u>49</u>
<u>3.3.</u>	<u>(2+4)-TETRAGONAL GESTAUCHTE OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION.....</u>	<u>58</u>
<u>3.3.1.</u>	<u>Uebersicht.....</u>	<u>58</u>
<u>3.3.2.</u>	<u>Zur Frage der Cu(II)-Koordination in Paratacamit, $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.....</u>	<u>65</u>
<u>4.</u>	<u>ZUR STRUKTURCHEMIE SECHSFACH KOORDINierter Mn(III)-VERBIN-DUNGEN.....</u>	<u>77</u>
<u>4.1.</u>	<u>EINLEITUNG.....</u>	<u>77</u>
<u>4.2.</u>	<u>DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.....</u>	<u>80</u>
<u>4.3.</u>	<u>KORRELATION DER TETRAGONALITAET (4+2)-VERZERRTER Cu(II)-UND Mn(III)-KOMPLEXE.....</u>	<u>86</u>
	<u>LITERATURVERZEICHNIS.....</u>	<u>91</u>

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die 3d-Uebergangsmetalle zeichnen sich durch ihre ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Koordinationsverbindungen aus, wobei sehr häufig oktaedrische, tetraedrische oder quadratisch-planare Koordinations-sphären auftreten. Innerhalb der 3d-Uebergangsmetalle nehmen Cu(II)-und Mn(III)-Verbindungen insofern eine Sonderstellung ein, als hier unverzerrt oktaedrische oder unverzerrt tetraedrische Strukturen nur sehr selten gefunden werden. Es ist üblich (aber nicht immer korrekt, vgl. [1]-[3]), diese Tatsache als Folge des von Jahn und Teller [4] formulierten Theorems zu interpretieren, wonach jedes nichtlineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand unstabil sein wird. Durch eine Verzerrung kann die Symmetrie erniedrigt und der entartete Zustand aufgespalten werden, wobei ein elektronischer Energiegewinn resultiert. Ueber das Ausmass und die geometrische Natur der Verzerrung hingegen sagt das Jahn-Teller-Theorem an sich nichts aus.

Neben Cu(II) (d^9) und magnetisch normalem Mn(III) (d^4 , high spin) treten Jahn-Teller-Verzerrungen vor allem auch bei den strukturell z.T. noch wenig untersuchten Verbindungen von Cr(II) (d^4 , high spin), Co(II) (d^7 , low spin) und Ni(III) (d^7 , low spin) auf [5]. Die theoretischen Grundlagen von Jahn-Teller-Effekten werden in verschiedenen neueren Arbeiten eingehend behandelt ([6]-[8]), sie sollen hier weiter nicht diskutiert werden.

Obwohl die Atomanordnung des elementaren Kupfers eine der allerersten Kristallstrukturen überhaupt war, welche bestimmt wurde (W.Bragg, 1914, [9]), hat sich eine eingehende Untersuchung der Kristallchemie von Kupfer-Verbindungen verhältnismässig langsam entwickelt; die ersten verlässlichen Strukturbestimmungen stammen aus den 30er Jahren [10]. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass sehr viele Cu(II)-Verbindungen in Gittern mit niedriger Symmetrie kristallisieren. So besitzt selbst CuO nur monokline Symmetrie, was in der Reihe der einfachen AB-Verbindungen eine Ausnahme darstellt [10]. In der Zwischenzeit jedoch wurde eine sehr grosse Anzahl struktureller Daten von Cu(II)-Komplexen gesammelt. Als wohl häufigste Koordinationssphäre wurde dabei diejenige eines (4+2)-

tetragonal elongierten Oktaeders gefunden, doch zeigte sich daneben eine grosse stereochemische Vielfalt der resultierenden CuX_n -Polyeder. Beispiele experimentell gesicherter Koordinations-sphären mit Koordinationszahlen von 4,5,6,7 und 8 sind in Tab.1 zusammengestellt.

Die allgemeine Stereochemie von Cu(II)-Verbindungen ist in mehreren umfassenden Uebersichtsartikeln behandelt worden, vgl. z.B. Orgel u. Dunitz (1957, [11]; 1960, [12]), Zemann (1961, [10]), Wells (1962 und 1975, [13]), Hathaway u. Billing (1970, [14]), Smith (1972, [15]) und Hathaway (1973, [16]). Es soll deshalb hier nur ganz kurz auf einige Aspekte der in Tab.1 erwähnten Koordinationspolyeder hingewiesen werden.

In mononuklearen Cu(II)-Komplexen tritt neben der (4+2)-tetragonal elongierten Konfiguration auch häufig ein verzerrt-tetraedrisches CuX_4 -Polyeder auf. Die quadratisch-planare Koordination kann als Extremfall der Verzerrung eines Oktaeders oder eines Tetraeders beschrieben werden, entweder durch eine (4+2)-tetragonale Elongation des Oktaeders längs einer vierzähligen Achse oder durch eine Stauchung des Tetraeders längs einer zweizähligen Achse. In Cu(II)-Verbindungen mit Koordinationszahl 5 wird sowohl die trigonal-bipyramidale als auch die quadratisch-pyramidale Anordnung gefunden. Für sechsfach koordinierte Cu(II)-Komplexe besteht eine Anzahl verschiedener Möglichkeiten zur Verzerrung eines regulär oktaedrischen CuX_6 - oder $\text{CuX}_x\text{Y}_{6-x}$ -Polyeders, auf die in der folgenden Ziff.3 näher eingegangen wird. Schliesslich existieren auch einige wenige Verbindungen mit Koordinationszahlen von 7 oder 8 für Cu(II), wobei meist irreguläre Koordinationspolyeder auftreten.

Tab.1 enthält auch Beispiele dimerer Cu(II)-Komplexe wie $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Ähnliche Dimere wurden auch mit Chelatliganden hergestellt; eine Uebersicht der dabei gefundenen Strukturen findet sich in einer kürzlich publizierte Arbeit von Hodgson [29]. Das dimere Ion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ konnte als planare Einheit in den Verbindungen KCuCl_3 [30], NH_4CuCl_3 [30] und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ [31] nachgewiesen werden.

KZ	KOORDINATIONSSPHAERE	ABSTAEENDE (Å)	BEISPIEL
4	<u>quadratisch-planar</u> , nächstes axiales Atom=Cu, d=7.56 Å	Cu-O : 1.91(4x)	CaCuSi ₄ O ₁₀ [17]
4	<u>verzerzt-tetrae-</u> <u>drisch</u>	Cu-Cl: 2.21(3x) 2.24	Cs ₂ CuCl ₄ [18]
4	<u>isolierte, nicht-</u> <u>planare [Cu₂Cl₆]²⁻</u> sehr stark verzerzt quadr. planar resp. sehr stark verzerzt tetraedrisch	Cu-Cl: 2.18 2.20 2.29 2.32	(C ₆ H ₅) ₄ PCuCl ₃ diese Arbeit, vgl. [19]
5	<u>trigonal-bipyrami-</u> <u>dal</u>	Cu-Cl: 2.39(3x) 2.30(2x)	[Cr(NH ₃) ₆][CuCl ₅] [20]
5	<u>quadratisch-pyra-</u> <u>midal</u> (4+1)	Cu-O : 1.89,1.91, 1.92,1.99, 2.34	CuMoO ₄ [21]
5	<u>isolierte [Cu₂Cl₈]⁴⁻</u> durch Kantenverknüpfung von 2 trigonalen Bipyramiden	Cu-Cl: 2.26,2.27 2.32,2.33 2.70	[Co(en) ₃] ₂ [Cu ₂ Cl ₈]Cl ₂ ·2H ₂ O [22]
6	<u>unverzerzt oktae-</u> <u>drisch</u> (dynamischer Jahn-Teller-Effekt, vgl. Ziff.3.2.)	Cu-N : 2.11(6x)	K ₂ PbCu(NO ₂) ₆ [23]
6	<u>(4+2)-tetragonal</u> <u>elongiert</u> , axiale Liganden senkrecht auf aequatorialer Ebene	Cu-O : 2.00(2x) 2.01(2x) 2.36(2x)	Cu(HCO ₂) ₂ ·4H ₂ O [24]
6	<u>(4+2)-tetragonal</u> <u>elongiert</u> , axiale Liganden nicht senkrecht auf aequatorialer Ebene (Abweichung 36.1°)	Cu-N : 1.99(2x) Cu-O : 1.98(2x) 2.71(2x)	Cu(α-pic) ₂ (ClCH ₂ CO ₂) ₂ [25]
6	<u>(4+1+1)-tetragonal</u> <u>elongiert</u>	Cu-O : 1.94(2x) 1.95,1.96, 2.21,2.62	CuMoO ₄ [21]
6	<u>(2+2+2)-orthorhombisch</u> <u>verzerzt</u>	Cu-O : 1.96(2x) 2.10(2x) 2.22(2x)	Cu(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O [26]
6	<u>(2+4)-tetragonal</u> <u>gestaucht</u>	vgl. Ziff.3.3. Es ist bis heute kein absolut eindeutiger Nachweis eines (2+4)- tetragonal gestauchten Oktaeders in einem Nichtchelat-Cu(II)-Komplex gelungen.	

Tab.1 Beispiele experimentell gesicherter Koordinationssphären
von Cu(II)-Verbindungen mit Koordinationszahl (KZ) 4 bis 8

KZ	KOORDINATIONSSPHAERE	ABSTAEENDE (Å)	BEISPIEL
7	<u>irreguläres Polyeder,</u> verzerzt (4+1)-qua- dratisch-pyramidale Koordination durch die 5 nächstliegen- den Sauerstoffe	Cu-O : 1.96 (2x) 1.98, 1.99, 2.39, 2.65, 2.68	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [27]
8	<u>verzerzt dodekae- drisch</u>	Cu-O : 1.97 (4x) 2.79 (4x)	$\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [28]

Tab.1 (Fortsetzung) Beispiele experimentell gesicherter Koor-
dinationssphären von Cu(II)-Verbindungen mit Koor-
dinationszahl (KZ) 4 bis 8

In KCuCl_3 und NH_4CuCl_3 sind die planaren $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen derart gestapelt, dass eine verzerzt oktaedrische Koordination des Cu durch sechs Cl-Atome resultiert. Eine ähnliche Situation liegt in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ vor, wobei eine axiale Position des verzerzten Oktaeders unbesetzt bleibt, was zu einer formal fünffach koordinierten Cu(II)-Verbindung führt. Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen in nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln an den stöchiometrisch zu den erwähnten dimeren Verbindungen analogen $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCuCl}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCuCl}_3$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCuCl}_3$ konnten Ludwig und Textor [32] zeigen, dass hier keine planare Koordination von vier Cl um Cu(II) vorliegen kann. Eine anschliessend von uns durchgeführte Kristallstrukturbestimmung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCuCl}_3$ ergab dann die erstmalige genaue Bestimmung eines isolierten, nichtplanaren $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions. Die Struktur ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben und diskutiert worden [19] und soll hier nur kurz anhand einiger Figuren vorgestellt werden. Sie wurde unter Einschluss sämtlicher Wasserstoffatome bis zu einem konventionellen R-Wert von 3.2% verfeinert, vgl. Tab.4. Die Stereochemie des bestimmten $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions kann entweder als sehr stark verzerzt tetraedrische oder auch als sehr stark verzerzt quadratische Koordination der beiden Cu-Atome durch je vier Cl-Atome mit angenäherter Punktsymmetrie D_{2d} beschrieben werden.

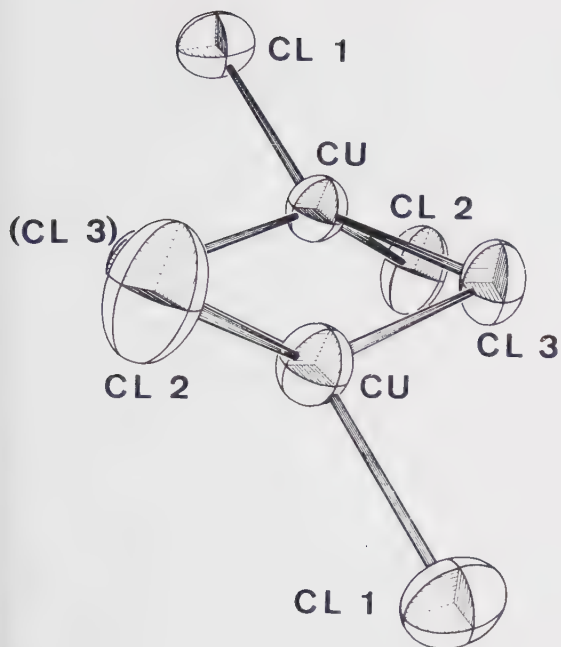


Fig. 2 Das nichtplanare $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion, projiziert ungefähr längs der Cu-Cu-Richtung.

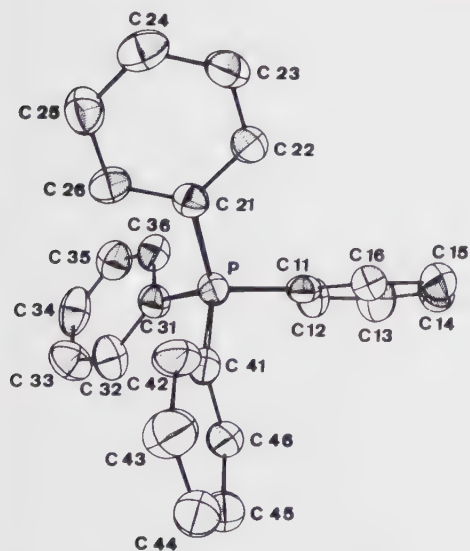


Fig. 3 Molekulare Struktur des $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ -Ions in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCuCl}_3$. Mittelwerte der Abstände P-C: 1.775 Å, C-C: 1.391 Å

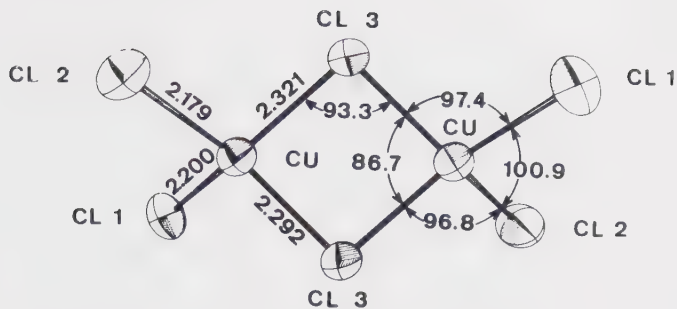


Fig. 1 Bindungsabstände und Winkel innerhalb des $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions in $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCuCl}_3$. Die Cu-Cl-Abstände der verbrückenden Cl-Atome sind signifikant länger als diejenigen der endständigen Cl-Atome. Die Distanz Cu-Cu beträgt 3.355(1) Å.

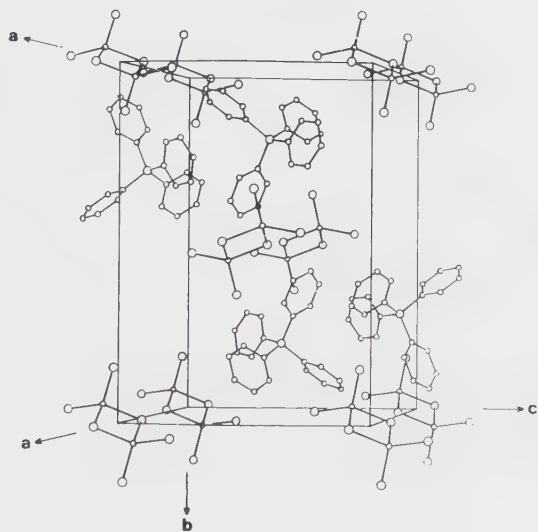


Fig. 4. Die Packung der $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ - und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ -Ionen innerhalb der Elementarzelle. Die einzelnen $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ treten völlig isoliert voneinander auf, der Abstand benachbarter Einheiten liegt bei ca. 9 Å.

In Tab.1 nicht enthalten ist die dimere Struktur des Kupfer(II)-azetat-Monohydrat, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in der die sehr kurzen Cu-Cu-Abstände von 2.64 Å eine eindeutige Metall-Metall-Wechselwirkung anzeigen [33]. Die in neuerer Zeit vor allem von Noltes, Mason et al ([34],[35]) untersuchten tetranuklearen und hexanuklearen Cu-Clusterverbindungen mit Cu-Cu-Abständen von ca. 2.38-2.48 Å hingegen sind eher als Cu(I)-Komplexe zu formulieren.

In den folgenden Ziff.2 bis Ziff.4 beschränken wir uns auf die Untersuchung sechsfach koordinierter Kupfer(II)- und Mangan(III)-Verbindungen. Dabei sollen experimentelle Ergebnisse von Synthesen, Kristallstrukturbestimmungen und z.T. von thermoanalytischen Arbeiten an einigen speziellen Cu(II)- und Mn(III)-Komplexen dargestellt und im grösseren Rahmen des allgemeinen kristallchemischen Verhaltens des betreffenden Ions diskutiert werden.

Zusammenfassend werden im folgenden einige wesentliche Aspekte der untersuchten Verbindungen und Koordinationspolyeder kurz erwähnt:

- $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ stellt unseres Wissens die einzige Verbindung dar, in der ein isoliertes $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Polyeder bestimmt worden ist. Da hier eine sehr weitgehende chemische und strukturelle Äquivalenz der sechs Liganden um Cu(II) vorliegt, ist $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ als Modells substanz zur Untersuchung der Verzerrung von CuX_6 -Oktaedern sehr geeignet. Die anschliessende Analyse der Tetragonalität von (4+2)-elongierten CuO_6 -Oktaedern (unter Ausschluss von Chelatkomplexen) erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit bezüglich der untersuchten Verbindungen. Sie zeigt jedoch eine deutliche Korrelation der Tetragonalität mit den Mittelwerten von äquatorialen und axialen Bindungsabständen und erlaubt eine Voraussage über unverzerrt-oktaedrische CuX_6 -Strukturen.
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ enthält unendliche Ketten von alternierend angeordneten $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$ - und $\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2$ -Oktaedern, welche über jeweils eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind. Die ermittelten Wasserstoffpositionen zeigen eine dreidimensionale Vernetzung der einzelnen Oktaederketten über Wasserstoffbrücken an. Auftretende Unterschiede in den Metall-Sauerstoff- und Metall-Stickstoff-Abständen können als Folge von Jahn-Teller-Verzerrungen und von verbrückenden Funktionen einzelner Sauerstoffe interpretiert werden.

- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$ ist einer der wenigen stabilen Cu(II)-Jodid-Komplexe. Die Struktur enthält stark (4+2)-tetragonal elongierte $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2^-$ Oktaeder mit den J-Atomen in den axialen Positionen. Diese Anordnung mit den verlängerten Cu(II)-J-Abständen vermag die chemische Stabilität der Verbindung zu erklären. Die Verknüpfung der verzerrten Oktaeder zu unendlichen Ketten erfolgt über perfekt lineare, zentrosymmetrische J_4^{2-} -Gruppen. Infolge der Bedeutung dieses neuartigen Ions J_4^{2-} für die Strukturchemie der Polyjodide wird im zweiten Teil von Ziff.3.1.4 noch näher auf die Bindungsverhältnisse in J_4^{2-} im Vergleich zu den übrigen bekannten Polyjodiden eingegangen.
- Ziff.3.2. enthält die Untersuchung unverzerrt-oktaedrisch koordinierter Cu(II)-Komplexe, wobei die Uebersicht der darin behandelten Verbindungen unseres Wissens vollständig ist. In diesem Zusammenhang wird das Phänomen dynamischer Jahn-Teller-Effekte diskutiert. Thermoanalytische Untersuchungen von Phasenübergängen (statischer Jahn-Teller-Effekt $\rightleftharpoons$ dynamischer Jahn-Teller-Effekt) in verschiedenen Cu(II)-Komplexen zeigen, dass diese Methode zur Charakterisierung derartiger Umwandlungen sehr geeignet ist. Die mit den Umwandlungen verknüpften, z.T. sehr geringen Enthalpiewerte können dabei quantitativ erfasst werden. Das Auftreten von zwei scharf voneinander getrennten Phasenübergängen in $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ und $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ wird als Folge der intermediären Ausbildung eines nur zweidimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effektes interpretiert. Hier ergeben sich Ansatzpunkte zu weiteren thermoanalytischen und strukturellen Arbeiten.
- Mit der (2+4)-tetragonal gestaucht oktaedrischen Koordination in Cu(II)-Verbindungen befasst sich der letzte Teil der Diskussion sechsfach koordinierter Komplexe des Kupfers. Die zum Teil recht kontroverse Literatur zu diesem Thema wird zusammenfassend dargestellt und beurteilt. Mit Hilfe einer qualitativen Analyse der anisotropen Temperaturellipsoide in verschiedenen Strukturen von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{MCu}(\text{NO}_2)_6$ mit $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}$ und $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$ gelingt es, die kürzlich als "erstes gesichertes Beispiel eines (2+4)-tetragonal gestauchten CuX_6 -Oktaeders mit

sechs äquivalenten Liganden" publizierte Struktur von $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei Zimmertemperatur als Folge eines zweidimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effektes zu erklären. Die Frage der (2+4)-gestaucht oktaedrischen Cu(II)-Koordination in der bis zu einem R-Wert von ca. 6% verfeinerten Struktur des Minerals Paratacamit, $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ist noch nicht endgültig geklärt. In Ziff.3.3.2. werden verschiedene Varianten der Strukturverfeinerung und mögliche Deutungen der dabei auftretenden Schwierigkeiten diskutiert.

- Der erreichte R-Wert der Strukturverfeinerung von $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beträgt 1.8%. Die Struktur stellt eines der wenigen bekannten Beispiele einer Mn(III)-Verbindung mit isolierten Koordinationsoktaedern dar. Eine Übersicht oktaedrisch koordinierter Mn(III)-Komplexe zeigt, dass wie bei den Cu(II)-Verbindungen eine eindeutige Korrelation zwischen der Tetragonalität von (4+2)-tetragonal elongierten Oktaedern und den Mittelwerten der äquatorialen resp. der axialen Bindungsabstände besteht, wenn zur "Normierung" der Mn-F- und Mn-N-Abstände auf die entsprechenden Mn-O-Werte anstelle der Differenz der kovalenten Atomradien nach Pauling die Differenz der Mittelwerte von äquatorialen Bindungsabständen in ebenfalls (4+2)-verzernten Cu(II)-Verbindungen verwendet wird.

2. METHODEN DER PRAEPARATION UND STRUKTURBESTIMMUNG, KRISTALL- DATEN

Die in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen wurden alle mit Hilfe von Einkristall-Diffraktometermessungen bestimmt. Dabei wurde ein computergesteuertes 4-Kreis-Diffraktometer Picker FACS-I verwendet (MOK α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Die Registrierung der Reflexe erfolgte nach der ω -2 θ -Scan Methode, wobei zur laufenden Kontrolle und zur internen Angleichung der Reflexintensitäten anhand von Kleinst-Quadrate-Rechnungen jeweils 2-3 Standardreflexe aus verschiedenen Regionen des reziproken Gitters in regelmässigen Intervallen gemessen wurden. Die Untergrundintensitäten auf beiden Seiten eines jeden Reflexes wurden mit stationärem Zählrohr ermittelt. Die Scan-Breite für die einzelnen Reflexe wurde mit einer Korrektur der $\alpha_1 - \alpha_2$ Dispersion bei höheren 2 θ -Werten angepasst. Die gemessenen Intensitäten wurden nach den üblichen Rechenverfahren mit den Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Zusätzlich wurde mit Hilfe eines erweiterten [36] Rechenprogrammes ORABS-2 [37] eine Absorptionskorrektur vorgenommen. Sämtliche kristallographische Berechnungen wurden auf der CDC-6400/6500 Rechenanlage der ETH Zürich mit dem Programmsystem XRAY [38] durchgeführt. Für die Strukturfaktorrechnungen wurden die Atomfaktoren entweder den "International Tables for X-ray Crystallography" [39] entnommen, oder nach Cromer und Mann [40] berechnet. Die beschriebenen Strukturen konnten alle mit Patterson- und Fouriermethoden bestimmt werden. Sofern sich dies im Verlaufe der Strukturverfeinerung als notwendig erwies, wurden in den letzten Zyklen der Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen auch Korrekturen der Reflexintensitäten für anomale Dispersion und sekundäre Extinktion berücksichtigt. Es wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert, wobei w das aus der Zählstatistik der Reflexe resultierende Gewicht $w=1/\sigma^2(F_o)$ darstellt. Bei den abschliessenden Vollmatrix-Verfeinerungen wurden für alle Atome ausser den Wasserstoffatomen anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die aus Differenzfourier-Synthesen ermittelten oder aufgrund stereochemischer Annahmen berechneten Lageparameter der Wasserstoffatome und deren isotrope

Temperaturfaktoren wurden dabei nicht mehr variiert.

Tab.2 enthält Angaben über die Präparationsmethoden und die resultierenden Kristalldaten der synthetisierten Cu(II)- und Mn(III)-Verbindungen. Die experimentellen Daten zu den Strukturbestimmungen und Strukturverfeinerungen sind in den anschliessenden Tab.3 und Tab.4 zusammengefasst. Zur Bestimmung von angenäherten Gitterkonstanten, systematischen Auslöschungen und Raumgruppen wurden Weissenberg- und Präzessions-Einkristallaufnahmen verwendet. Die tabellierten verfeinerten Gitterkonstanten wurden entweder aus indizierten Pulverdiagrammen (Nonius-Guinier-Kamera nach de Wolff, CuK_α -Strahlung, Eichung mit KCl) oder aus den Orientierungswinkeln von 12 exakt zentrierten Reflexen auf dem 4-Kreis-Diffraktometer mit der Kleinst-Quadrate-Methode ermittelt.

Einige der dargestellten perspektivischen Strukturzeichnungen wurden mit Hilfe des Zeichenprogrammes ORTEP [41] gezeichnet. Die in Klammern beigefügten Ziffern bei Werten von Gitterkonstanten, Bindungsabständen und Bindungswinkeln bedeuten jeweils die Standardabweichungen σ in Einheiten der letzten angegebenen Stelle und resultieren aus den letzten Zyklen der entsprechenden Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen.

Präparations- Methode	$(C_6H_5)_4PCuCl_3$	$\gamma-Cu_2(OH)_3Cl$	$Ba_2Cu(OH)_6$	$Cu(NH_3)_2Sn(OH)_6$	$Cu(NH_3)_4J_4$	$CSMnF_4 \cdot 2H_2O$
	Umsetzung von $(C_6H_5)_4PCl$ und $CuCl_2$ in Aethanol	Hydrothermal- Synthese, $Cu(ClO_4)_2$ - Lösung mit CuO bei $300^\circ C$	Diffusion ge- trennter Cu^{2+} - und Ba^{2+} -Lö- sungen in 50%- iger $NaOH$, unter $N_2, 120^\circ C$	Kristallisation aus wässriger NH_3 -Lösung von $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ und $K_2Sn(OH)_6$	Umsetzung einer Tetram- min-Kupfer- lösung mit konz. wässri- ger KJ -Lösung	Kristallisa- tion aus Lö- sung von Mn - acetat und Cs_2CO_3 in HF
Farbe der Kristalle	rotbraun	grünlich	blau	dunkelblau	braunschwarz	braun
Symmetrie	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (zentrisch)	$P2_1/a$ (zentrisch)	$P2_1/c$ (zentrisch)	$P\bar{1}$ (zentrisch)	$C2/m$ (zentrisch)	$C2$ (azentrisch)
Systematische Auslöschungen	$h0l, l=2n+1$ $OkO, k=2n+1$	$h0l, h=2n+1$ $OkO, k=2n+1$	$h0l, l=2n+1$ $OkO, k=2n+1$	keine	$hk\bar{l}, h+k=2n+1$	$hk\bar{l}, h+k=2n+1$
Gitterkon- stanten ($\text{\AA}; ^\circ$)	$a = 9.226(8)$ $b = 19.301(15)$ $c = 13.842(15)$ $\beta = 111.26(6)$ $V = 2297.1 \text{\AA}^3$	$a = 11.83(1)$ $b = 6.822(3)$ $c = 6.166(5)$ $\beta = 130.62(3)$ $V = 377.7 \text{\AA}^3$	$a = 6.030(2)$ $b = 6.440(2)$ $c = 10.115(2)$ $\beta = 124.03(1)$ $V = 325.5 \text{\AA}^3$	$a = 5.643(2)$ $b = 6.621(2)$ $c = 4.885(2)$ $\alpha = 91.83(3)$ $\beta = 93.58(3)$ $\gamma = 107.69(3)$ $V = 173.3 \text{\AA}^3$	$a = 14.172(4)$ $b = 8.926(2)$ $c = 6.558(2)$ $\beta = 128.65(2)$ $V = 647.8 \text{\AA}^3$	$a = 11.891(2)$ $b = 6.589(1)$ $c = 10.558(1)$ $\beta = 131.46(1)$ $V = 619.9 \text{\AA}^3$
Z	4	4	2	1	2	4
Dichte: ρ ber. ρ exp.	1.47 g cm^{-3} 1.46 g cm^{-3}	3.76 g cm^{-3} 3.69 g cm^{-3}	4.51 g cm^{-3} 4.40 g cm^{-3}	3.05 g cm^{-3} 2.97 g cm^{-3}	3.28 g cm^{-3} 3.1 g cm^{-3}	3.21 g cm^{-3} 3.20 g cm^{-3}

Tab.2. Präparation und Kristalldaten

	$(C_6H_5)_4PCuCl_3$	$\gamma-Cu_2(OH)_3Cl$	$Ba_2Cu(OH)_6$	$Cu(NH_3)_2Sn(OH)_6$	$Cu(NH_3)_4^{J_4}$	$CsMnF_4 \cdot 2H_2O$
Dimensionen der vermessenen Kristalle (mm)	$0.08 \times 0.13 \times 0.17$	$0.02 \times 0.10 \times 0.12$	$0.08 \times 0.10 \times 0.19$	$0.11 \times 0.11 \times 0.21$	$0.15 \times 0.15 \times 0.20$	$0.14 \times 0.22 \times 0.28$
2 θ -Scan-Breite	1.5°	Datensatz Nr.: 1 2 3 1.5° 1.6° 2.2°	2.0°	2.2°	2.0°	2.0°
Scan-Geschwindigkeit	0.25°/Min	$\frac{1^\circ}{Min}$ 0.25°/Min	0.5°/Min	$\frac{1^\circ}{Min}$	0.5°/Min	1°/Min
Stationäre Untergrundmessung	100 s	20 s 100 s 40 s	40 s	40 s	40 s	40 s
2 θ -Bereich	$\leq 35^\circ$	$\leq 50^\circ$ $\leq 55^\circ$ $\leq 50^\circ$	$\leq 60^\circ$	$\leq 60^\circ$	$\leq 60^\circ$	$\leq 65^\circ$
Anzahl Standards	3	3 3 2	2	3	3	3
Anzahl total vermessene Reflexe	2098	2902 1839 934	1263	1668	1704	2400
Anzahl beob. unabhängige Reflexe	1189, $I \geq 2\sigma(I)$	613 ($\geq 2\sigma$) 735 ($\geq 3\sigma$) 533 ($\geq 3\sigma$)	907, $I \geq 3\sigma(I)$	999, $I \geq 3\sigma(I)$	830, $I \geq 2\sigma(I)$	1073, $I \geq 3\sigma(I)$
Anzahl nicht beob. unabhängige Reflexe	271	106 133 141	48	3	178	132

Tab.3 Experimentelle Daten zu den Strukturbestimmungen

	$(C_6H_5)_4PCuCl_3$	$\gamma-Cu_2(OH)_3Cl$	$Ba_2Cu(OH)_6$	$Cu(NH_3)_2Sn(OH)_6$	$Cu(NH_3)_4J_4$	$CsMnF_4 \cdot 2H_2O$
R-Wert mit Schweratom-lagen aus Patterson	Cu,P,Cl: 39%	Cu,Cl: 20%	Ba,Cu: 20%	Cu,S,N,O: 8%	Cu,J: 18%	Cs,Mn: 20%
Atomformfaktoren für F_C -Berechnungen	$Cu^{2+}, Cl^{1-}, C^O, P^{1+}, H^O$	Cu^O, O^O, Cl^O oder Cu^{2+}, O^{1-}, Cl^{1-}	Ba^O, Cu^{2+}, O^{1-}	$Cu^O, Sn^O, O^O, N^O, H^O$	$Cu^{2+}, J^O/J^{1-}, N^O, H^O$	$Cs^{1+}, Mn^{3+}, F^{1-}, O^O, H^O$
Max. Anzahl gleichzeitig variierter freier Parameter	174	58	42	49	27	74
Linearer Absorptionskoeffizient (MoK_α)	$\mu=14.0 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=123.4 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=153.0 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=77.0 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=108.3 \text{ cm}^{-1}$	$\mu=81.1 \text{ cm}^{-1}$
Bestimmung der H-Atome	Differenz-Fourier-Synthese	-	-	Differenz-Fourier-Synthese	Berechnet	Differenz-Fourier-Synthese, ergänzt durch berechnete Lagen
R	3.2%	5.8% ^{*)}	2.8%	2.0%	3.1%	1.8%
R-gewichtet	2.4%	4.7% ^{*)} ^{*)} vgl. Tab. 20	2.9%	2.4%	2.2%	1.9%

Tab. 4 Strukturbestimmungen und Verfeinerung

3. ZUR STRUKTURCHEMIE SECHSFACH KOORDINIERTER Cu(II) - VERBINDUNGEN

Ein regulär oktaedrisches Ligandenfeld ergibt für die d^9 -Konfiguration von Cu(II) einen Jahn-Teller instabilen entarteten elektronischen Grundzustand ${}^2E_g (t_{2g}^6 e_g^3)$. Diese Entartung kann durch eine Erniedrigung der Symmetrie des Ligandenfeldes aufgehoben werden [4], wie dies anhand einiger Beispiele in Fig.5 dargestellt wird. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Erniedrigung der Symmetrie durch die Ausbildung eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes, auf die in Ziff.3.2. näher eingegangen werden soll.

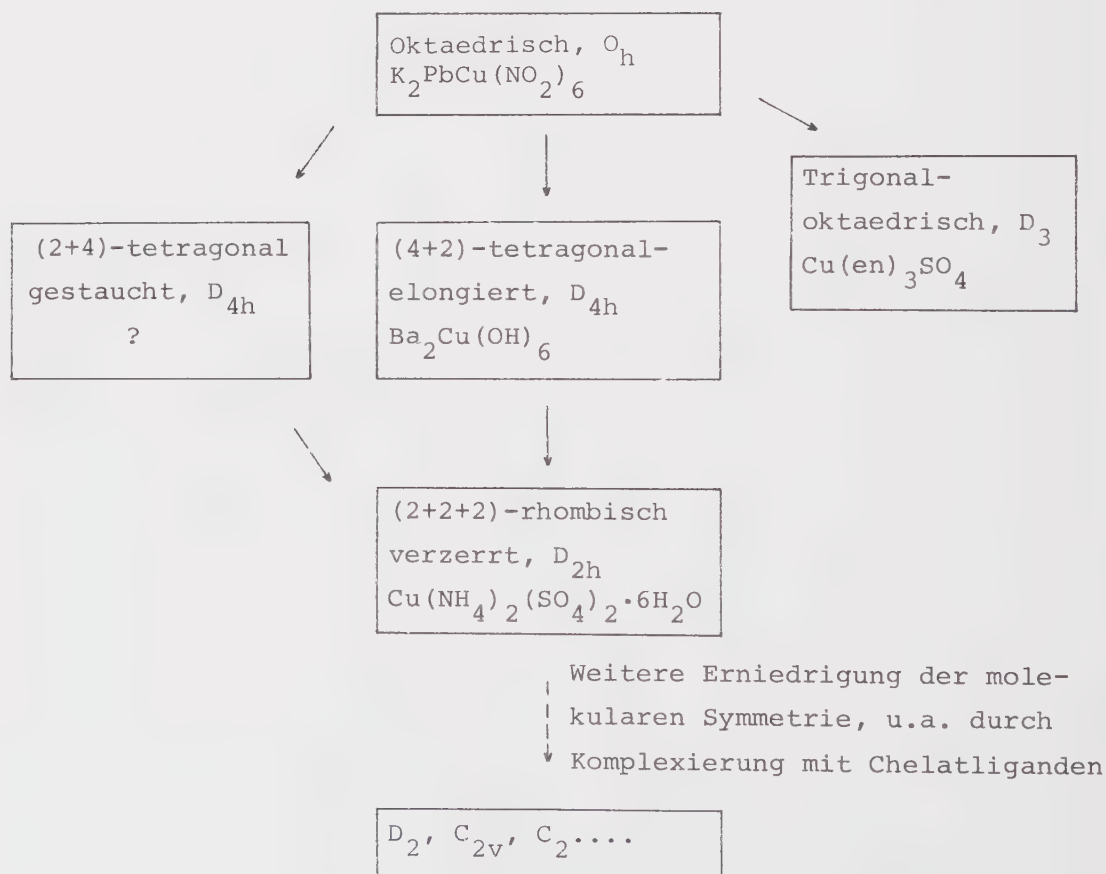


Fig.5. Verschiedene Möglichkeiten zur Verzerrung eines ideal oktaedrischen Cu(II)-Koordinationspolyeders.

In den letzten Jahrzehnten sind sehr viele Kristallstrukturen sechsfach koordinierter Cu(II)-Komplexe bestimmt worden, in denen eines der in Fig.5 zusammengefassten Koordinationspolyeder vorliegt. Weitaus am häufigsten tritt dabei die (4+2)-tetragonal elongierte Konfiguration auf. Es ist üblich, solche experimentell bestimmten Verzerrungen als Folge des Jahn-Teller-Theorems zu interpretieren, obwohl in vielen Fällen auch andere Ursachen der Verzerrung bestehen könnten. Trotz verschiedenen theoretischen Ansätzen (vgl. z.B. [42],[43]) sind zudem Voraussagen über Richtung und Ausmass der Verzerrung aufgrund des Jahn-Teller-Effektes sehr schwierig. Als einzige feststehende Bedingung für die Verzerrung gilt, dass auch die verzerrte Konfiguration ein Symmetriezentrum aufweisen muss, sofern die instabile symmetrische Anordnung des isolierten Komplexes ein solches besitzt [12]. Unabhängig von allfälligen Jahn-Teller-Effekten bestehen verschiedene Möglichkeiten zur Beeinflussung der Stereochemie von Cu(II)-Verbindungen:

- a) Vor allem bei tetraedrischen CuX_4 -Komplexen kann durch die grosse Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Kupfers die Aufspaltung des Grundzustandes so gross werden, dass der Jahn-Teller-Effekt nicht wirksam wird [5],[44].
- b) Oft erzwingen die sterischen Wechselwirkungen zwischen Liganden eine bestimmte Anordnung um das Zentralatom. Während z.B. $\text{Cu}(\text{aethylendiammin})_2\text{X}_2$ -Komplexe planare CuN_4 -Einheiten besitzen, liegt in der analogen Verbindung $\text{Cu}(2,2'\text{-bipyridyl})_2\text{X}_2$ infolge sterischer Wechselwirkungen der 3,3'-H-Atome eine verzerrte Konfiguration vor [14].
- c) Auch die geometrischen Erfordernisse mehrzähliger Chelatliganden wie Acetat oder Diaethylentriammin können das Ausmass der Verzerrung eines oktaedrischen Komplexes nachhaltig beeinflussen. Chelatkomplexe stellen somit sicherlich keine idealen Systeme zur Diskussion von Jahn-Teller-Effekten auf die Stereochemie von Cu(II)-Verbindungen dar.
- d) Schliesslich ist auch bei monodentaten Liganden die Aequivalenz resp. Nichtaequivalenz der sechs beteiligten Liganden zu berücksichtigen.

Streng genommen gilt das Jahn-Teller-Theorem nur für Verbindungen mit äquivalenten Liganden, da z.B. in den Komplexen der Zusammensetzung CuX_4Y_2 oder $\text{CuX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$ die Aufhebung der Entartung des Grundzustandes bereits durch die Nichtäquivalenz der Liganden erfolgen kann [3]. Nach Smith [1] wäre das Jahn-Teller-Theorem sogar nur auf isolierte CuX_6 -Gruppen anwendbar. Die im folgenden Abschnitt diskutierte Struktur von $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ stellt eines der wenigen bekannten Beispiele eines solchen Komplexes dar.

Konsequenterweise müssten in diesem Zusammenhang eigentlich zwei Arten von Äquivalenz unterschieden werden: Die chemische Äquivalenz und die strukturelle Äquivalenz der beteiligten Liganden. Chemische Äquivalenz wäre dann erfüllt, wenn sechs gleiche Ligandatome vorliegen, z.B. in CuO_6 - oder CuN_6 -Polyedern. Sofern man z.B. für den tridentaten Liganden Diaethylentriamin ("dien") den Unterschied zwischen primären und sekundären N-Atomen als strukturellen und nicht als chemischen Unterschied definiert, so könnten auch $(\text{dien})_2$ -Chelatkomplexe als Verbindungen mit chemisch äquivalenten Liganden betrachtet werden. Vollkommene strukturelle Äquivalenz hingegen verlangt, dass alle sechs Ligandatome zusätzlich kristallographisch gleichwertige Positionen besetzen, eine Forderung, die nur durch CuX_6 -Komplexe mit sechs identischen Cu-X-Abständen erfüllt werden kann. Bei einer Verbindung mit sechs kristallographisch ungleichwertigen Liganden, von denen jedoch jeder die gleiche Anzahl weiterer Koordinationspartner mit ähnlichen Bindungsabständen besitzt, wäre noch eine angenäherte strukturelle Äquivalenz der Liganden gewährleistet. Die strukturelle Äquivalenz würde weiter reduziert, wenn die einzelnen Liganden eine verschiedene Zahl weiterer Bindungspartner aufweisen, indem z.B. vier Liganden verbrückende und zwei Liganden nichtverbrückende Positionen einnehmen wie in der Verbindung Ba_2CuF_6 , welche aus 2-dimensional unendlichen Schichten eckenverknüpfter CuF_6 -Oktaeder besteht (vgl. auch Ziff.3.3.)

Diese Betrachtungsweise der Äquivalenz von Liganden im Zusammenhang mit dem Jahn-Teller-Theorem kann jedoch durch den von Hathaway und Billing [14] formulierten Aspekt ergänzt werden, dass das $\text{Cu}(\text{II})$ -Ion ein regulär oktaedrisches Feld "sehen" kann, wenn die

Abstände der nichtäquivalenten Liganden so angeordnet sind, dass höhere Stellungen in der spektrochemischen Reihe exakt aufgewogen werden durch längere Bindungen. Auf diese Weise wäre die "effektive" elektronische Symmetrie regulär, obwohl die molekulare Symmetrie irregulär ist. Die dadurch erzeugte Entartung des Grundzustandes müsste dann wiederum durch eine Verzerrung aufgehoben werden.

In den folgenden Ziff.3.1., 3.2. und 3.3. sollen drei der erwähnten verschiedenen Konfigurationen von CuX_6 -Komplexen näher diskutiert werden: Die (4+2)-tetragonal elongierte, die unverzerrt-oktaedrische und die (2+4)-tetragonal gestauchte Koordination.

3.1. (4+2)-TETRAGONAL ELONGIERTE OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION

3.1.1. CHARAKTERISIERUNG ISOLIERTER $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -OKTAEDER IN $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$

Obwohl zahlreiche Hydroxometallate seit langer Zeit bekannt sind [45], liegen nur wenige strukturelle Daten solcher Verbindungen vor. Dies hängt vor allem mit den experimentellen Schwierigkeiten bei der Präparation von zu Röntgenstrukturuntersuchungen geeigneten Einkristallen zusammen. Durch Diffusion aus räumlich voneinander getrennten Cu^{2+} - und Ba^{2+} -Lösungen in 50%iger NaOH unter N_2 bei 120°C [46] gelang kürzlich die Synthese bis zu 2mm grosser unverzwilligter Kristalle der isotypen Verbindungen $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ und $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$. Wir haben nun die Kristallstruktur der Barium-Verbindung bestimmt und bis zu einem Zuverlässigkeitsindex R von 2.8% verfeinert [47]. Kristalldaten und experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung sind in Ziff.2 zusammengefasst. Tab.5 und Tab.6 enthalten die resultierenden Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparameter.

ATOM	POSITION	x	y	z
Ba	4(e)	0.2821(1)	0.0674(1)	0.2489(1)
Cu	2(c)	0.00	0.00	0.50
O(1)	4(e)	0.4327(8)	0.2575(6)	0.0586(4)
O(2)	4(e)	0.1956(8)	0.7629(5)	0.0393(4)
O(3)	4(e)	0.1387(8)	0.4750(6)	0.2267(4)

Tab.5. Atomkoordinaten von $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	1.38(1)	1.23(1)	1.26(1)	0.03(1)	0.69(1)	0.07(1)
Cu	1.33(4)	1.28(4)	1.04(3)	0.24(4)	0.61(3)	0.01(3)
O(1)	1.97(19)	1.81(19)	1.48(16)	-0.30(17)	0.94(15)	-0.14(13)
O(2)	1.78(19)	1.45(17)	1.66(16)	-0.49(16)	1.04(15)	-0.36(13)
O(3)	1.42(18)	1.28(16)	1.19(14)	0.05(15)	0.66(13)	0.18(12)

Tab.6. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^2$) in $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$.

Die Struktur ist charakterisiert durch extrem stark (4+2)-verzerrte $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Oktaeder. Das Ausmass der Verzerrung ist aus der Darstellung der interatomaren Abstände und Winkel in Fig.6 ersichtlich. Die $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Oktaeder treten in der Struktur völlig isoliert voneinander auf und sind lediglich über Ba^{2+} -Ionen miteinander verknüpft, vgl. Fig.7.

$\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ stellt somit eine der wenigen bekannten Verbindungen dar, welche zur Untersuchung von Jahn-Teller Einflüssen auf die Geometrie von d^9 -Koordinationspolyedern geeignet sind, weil die Entartung des Grundzustandes in einer ideal oktaedrischen $\text{Cu}(\text{II})$ -Verbindung hier nicht bereits durch eine Ungleichwertigkeit der sechs Liganden, z.B. beim Vorliegen von verschiedenen Arten der Verknüpfung einzelnen Liganden, aufgehoben werden kann. Unseres Wissens ist $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ die einzige Verbindung, in der ein isoliertes $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Polyeder exakt bestimmt worden ist. Die ermittelten Cu-O-Abstände innerhalb des $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Oktaeders werden im Zusammenhang mit der Tetragonalität zahlreicher anderer $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexe in der folgenden Ziff.3.1.2. diskutiert.

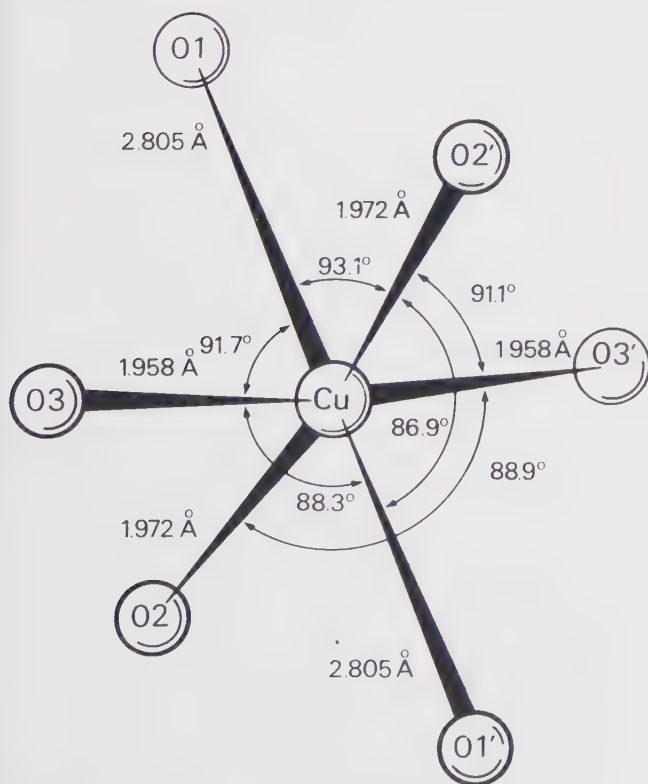


Fig.6 Interatomare Abstände und Bindungswinkel innerhalb des (4+2)-verzerrten $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Oktaeders in $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$

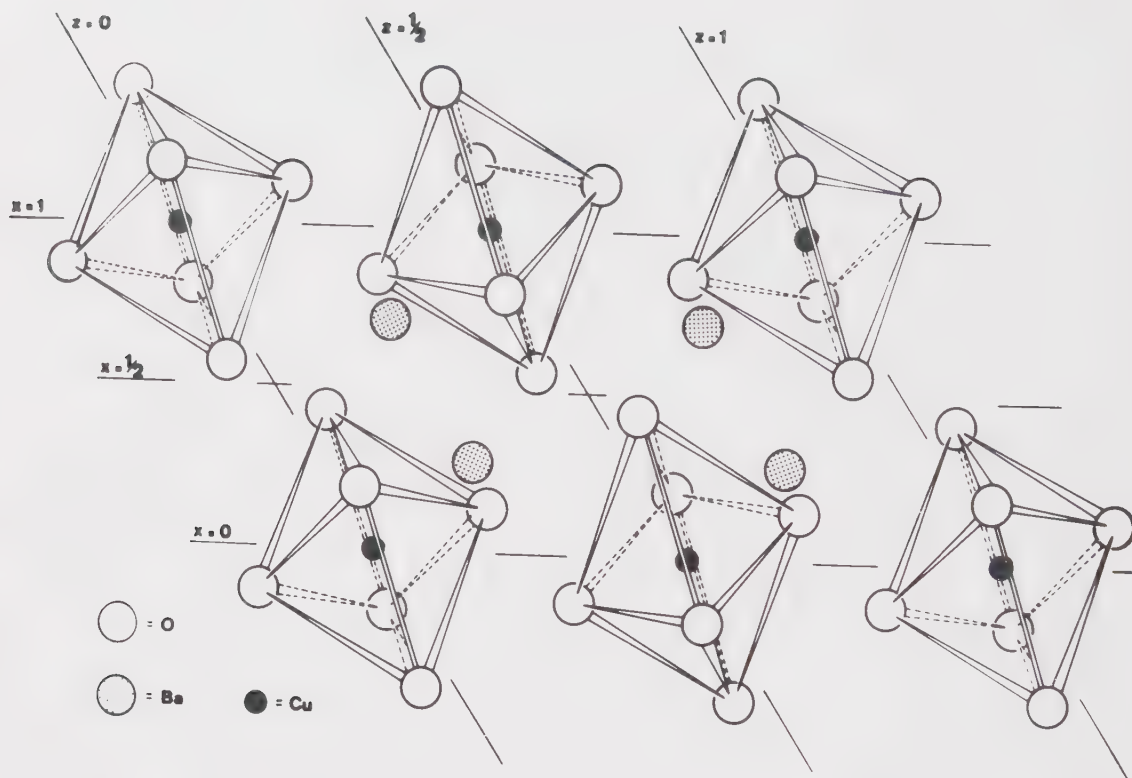


Fig.7 Anordnung der isolierten $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Oktaeder, projiziert längs der Achse $[010]$

Die Koordination des Bariums lässt sich am besten durch ein Polyeder von acht Sauerstoffen beschreiben, welche ein verzerrtes "di-capped" trigonales Prisma bilden mit Ba-O-Abständen zwischen $2.642(3) \text{ \AA}$ und $2.954(4) \text{ \AA}$. Die Anordnung dieser Polyeder innerhalb der Elementarzelle von $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ ist aus Fig.8 ersichtlich. Der Mittelwert aller acht Ba-O-Abstände von $2.809 \text{ \AA}$ steht in guter Uebereinstimmung mit entsprechenden Werten anderer achtfach koordinierter Bariumverbindungen [47].

Eine alternative Art der Strukturbeschreibung von $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ geht von hexagonal dichtest gepackten Schichten mit Ba^{2+} und OH^- -Ionen aus. Die Cu^{2+} -Ionen besetzen dann oktaedrische Lücken zwischen jeder zweiten Schicht. Ein Modell der Struktur zeigt die nahe Verwandtschaft mit dem bekannten Strukturtyp des $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Die Kupferatome definieren eine stark verzerrte kubisch flächenzentrierte Pseudozelle, welche der Anordnung der Platinatome in $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ entspricht.

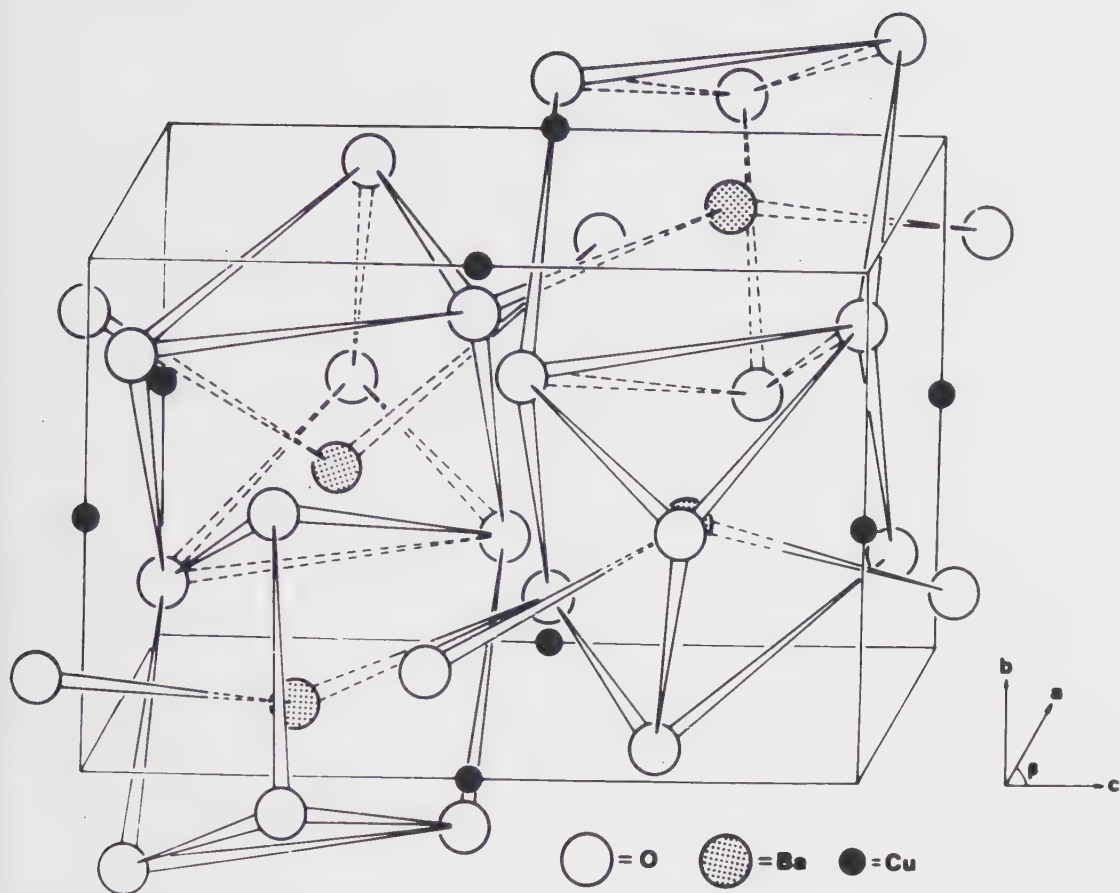


Fig.8 Dreidimensionale Darstellung der $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ -Struktur mit "di-capped" trigonal-prismatischer Ba-O-Koordination.

Die Kantenlängen dieses deformierten Würfels ($8.80 \times 8.80 \times 8.40 \text{ \AA}^3$) sind gleich den Diagonalen der Ebene (ab) und der kurzen Diagonale der Ebene (ac) in der $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Struktur. Die entsprechende kubische Zellkonstante von $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ beträgt $9.755 \text{ \AA}$. Umgekehrt lässt sich auch die Struktur von $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ als Folge von kubisch dichtest gepackten Schichten beschreiben, wobei jede Schicht sowohl K- als auch Cl-Atome enthält. Die Pt-Atome besetzen dabei die Hälfte der auftretenden Oktaederlücken mit sechs Chloratomen als Koordinationspartnern. Die Bildung dichtest gepackter Schichten in $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ wird begünstigt durch die Ähnlichkeit der Ionenradien von Ba^{2+} und OH^- . Eine ausgeprägte Verzerrung der Struktur von $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ im Vergleich zu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, verbunden mit einer Verminderung der idealen Koordinationszahl von 12 Cl um K auf 8 OH um Ba ist eine Folge

der beschriebenen (4+2)-Elongation der einzelnen Cu(II)-Polyeder.

Mögliche Lagen von Wasserstoffbrücken in $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ wurden aufgrund von Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen ermittelt, da eine abschliessende Differenzfourier-Synthese keine genaue Bestimmung der Wasserstoff-Lageparameter gestattete. Eine schwache H-Brückenbindung besteht lediglich zwischen O(1) und O(3) mit einem O-O-Abstand von $2.902 \text{ \AA}$, während O(2) keine entsprechenden Brücken ausbildet. Infrarotspektroskopische Untersuchungen, welche im Anschluss an die Strukturbestimmung durchgeführt wurden, bestätigen diese Interpretation der O-O-Abstände [47].

3.1.2. DIE TETRAGONALITAET (4+2)-VERZERRTER CuO_6 -OKTAEDER

Das extrem stark (4+2)-tetragonal elongierte $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Oktaeder in $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ könnte auch als 4(+2)-verzerrt oder im Extremfall sogar als rein quadratisch-planare Koordination von Cu(II) beschrieben werden, wie dies z.B. für ähnliche Bindungsverhältnisse in CuO vorgeschlagen wurde [48]. Im Gegensatz zu CuO jedoch, wo die Bindungsrichtung der beiden axialen Liganden um 17° von der Richtung der vierzähligen Achse des elongierten Oktaeders abweicht, treten in $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ nur geringe Verzerrungen der Bindungswinkel auf. Die $\text{O}_{\text{axial}}\text{-Cu-O}_{\text{aeq.}}$ -Winkel liegen im Bereich zwischen 86.9° und 93.1° , vgl. Fig.6. Somit kann hier eher von einer verzerrt oktaedrischen Koordination gesprochen werden als im Falle des CuO. Im übrigen aber ist unserer Ansicht nach die Abgrenzung zwischen quadratisch-planar und (4+2)-tetragonal elongiert eher eine Frage von Definitionen als eine solche des effektiven Bindungscharakters. Eine Gegenüberstellung der Mittelwerte der aequatorialen und der axialen Bindungsabstände in verschiedenen (4+2)-verzerrten CuO_6 -Oktaedern zeigt, dass innerhalb der Messgenauigkeit keine eindeutige Korrelation besteht zwischen den beiden Mittelwerten der Abstände. Die entsprechenden Daten sind in Tab.7 zusammengestellt.

VERBINDUNG	LIT	R _S	R _L	T
Ba ₂ Cu(OH) ₆	diese Arbeit vgl. [47]	1.965	2.805	0.701
CuO	1970,[48]	1.956	2.784	0.703
Cu(OH) ₂	1961,[51]	1.935	2.630	0.736
Cu(Phthalat)·H ₂ O	1971,[52]	1.938	2.577	0.752
CuUO ₄	1968,[53]	1.955	2.590	0.755
Cu(Phthalat)·H ₂ O	1971,[52]	1.962	2.462	0.797
Cu ₂ SO ₃ ·CuSO ₃ ·2H ₂ O	1965,[54]	1.979	2.467	0.802
CuSO ₄ ·3H ₂ O	1968,[55]	1.961	2.424	0.809
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1972,[56]	1.965	2.43	0.809
Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	1961,[57]	1.97	2.41	0.817
CuWO ₄	1970,[58]	1.976	2.395	0.825
Cu(CH ₃ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1975,[59]	1.971	2.381	0.828
Cu(H ₂ O) ₆ SiF ₆ (3/4 aller Cu-Atome)	1973,[60]	1.978	2.374	0.833
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1972,[56]	1.985	2.38	0.834
Cu(HCOO) ₂ ·4H ₂ O	1966,[61]	1.995	2.38	0.838
CuMoO ₄	1968,[21]	1.956	2.312	0.846
Cu(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ ·4H ₂ O	1967,[62]	1.997	2.341	0.853
Rb ₂ [Cu(H ₂ O) ₆](SO ₄) ₂ (Neutronenbeugung, 77°K)	1975,[63]	1.989	2.371	0.858
Cu(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	1968,[64]	2.004	2.304	0.870
Ba ₂ Cu(HCOO) ₆ ·4H ₂ O	1958,[65]	1.995	2.18	0.915

Tab.7 Gegenüberstellung der Mittelwerte der 4 äquatorialen Bindungsabstände (=R_S) und der 2 axialen Bindungsabstände (=R_L) von (4+2)-tetragonal elongierten Cu(II)O₆-Oktaedern, angeordnet in der Reihenfolge zunehmender Tetragonalität (=T=R_S/R_L). Es wurden nur Verbindungen mit monodentaten Sauerstoff-Liganden berücksichtigt. Alle eindeutig als (4+1+1)-oder (2+2+2)-verzernte Oktaeder zu beschreibenden CuO₆-Polyeder wurden ausgeschlossen.

Verwendet man jedoch eine von Hathaway et al [49] , [50] vorgeschlagene Art der graphischen Darstellung der Bindungsabstände in verschiedenen (4+2)-tetragonal elongierten Polyedern, so ergibt sich der in Fig.9 gezeigte Zusammenhang. Dabei ist die Tetragonalität T definiert als das Verhältnis zwischen dem mittleren aequatorialen Bindungsabstand R_S und dem mittleren axialen Abstand R_L . Im Gegensatz zu ähnlichen Zusammenstellungen von Hathaway [49] enthalten Tab.7 und Fig.9. nur Daten von Cu(II)-Komplexen mit monodentaten Sauerstoff-Liganden. Ebenso wurden alle eindeutig als (4+1+1)-oder (2+2+2)-verzernte Oktaeder beschreibbaren CuO_6 -Polyeder ausgeschlossen. Die Werte für $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ sind in Fig.9. als dunkle Kreise hervorgehoben.

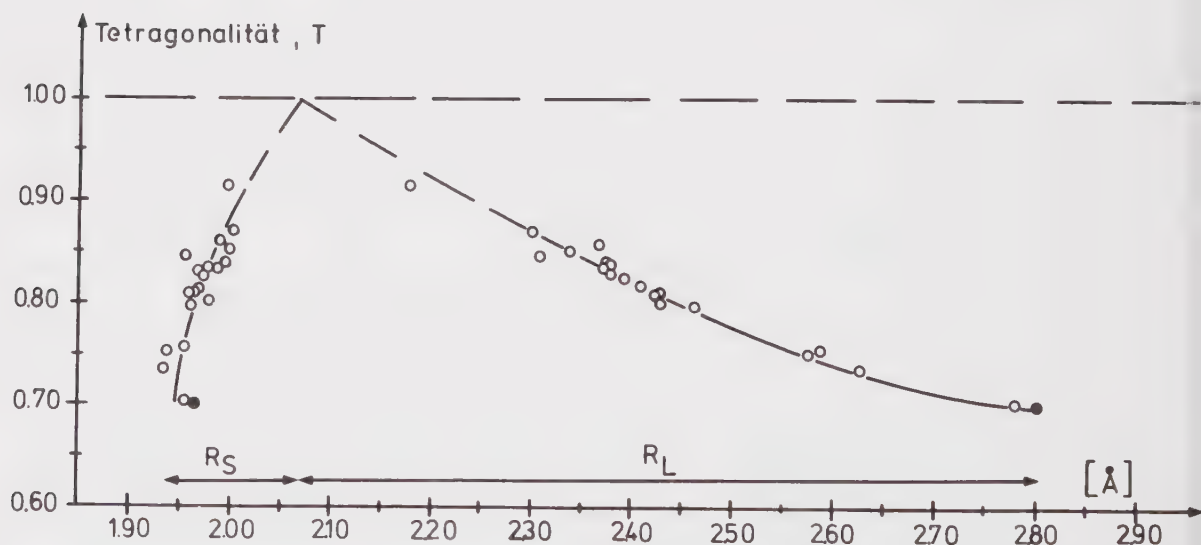


Fig.9 Tetragonalität T der in Tab.7. zusammengestellten (4+2)-tetragonal elongierten $\text{Cu}(\text{II})\text{O}_6$ -Oktaeder als Funktion der mittleren Cu-O-Abstände R_S resp. R_L (vgl. Text).

Extrapoliert man die Daten in Fig.9 in die Richtung zunehmender Tetragonalität, so erhält man eine Abschätzung für Cu-O-Abstände in unverzerrt oktaedrischen Komplexen (Tetragonalität=1.0).

Die durch die R_S^- und R_L^- Punkte gezogenen Kurven schneiden sich bei $T=1.0$ entsprechend einem Cu-O-Abstand von ca. $2.07 \text{ \AA}$. Dies steht in sehr guter Uebereinstimmung mit den beiden bis heute einzigen zuverlässig bekannten Cu-O-Abständen in unverzerrten CuO_6 -Oktaedern von $2.065 \text{ \AA}$ in $\text{Cu(ompa)}_3(\text{ClO}_4)_2$ und $2.083 \text{ \AA}$ in $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6\text{SiF}_6$, vgl. Tab.15, Ziff.3.2.1. Berechnet man für Stickstoff gegenüber Sauerstoff einen um ca. $0.04 \text{ \AA}$ vergrösserten Atomradius, ergibt sich aus der graphischen Darstellung in Fig.9. ein Cu-N-Abstand von ca. $2.11 \text{ \AA}$ für unverzerrt oktaedrische CuN_6 -Komplexe. Wie aus Tab.15. hervorgeht, stimmt dieser Wert ebenfalls sehr gut mit den experimentell ermittelten Abständen von $2.111 \text{ \AA}$ in $\text{K}_2\text{PbCu(NO}_2)_6$ und $2.118 \text{ \AA}$ in $\text{Ti}_2\text{PbCu(NO}_2)_6$ überein. Obwohl eine gewisse Willkür bei der Wahl der Kurven durch die Messpunkte in Fig.9. nicht ausgeschlossen werden kann, gestattet diese Art der Analyse doch eine vernünftige Voraussage über Abstände in unverzerrt oktaedrischen Verbindungen, als dies durch eine einfache Mittelwertbildung über jeweils sechs experimentell ermittelte Cu-O-Abstände in verschiedenen (4+2)-verzerrten CuO_6 -Oktaedern geschehen könnte.

3.1.3. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{Cu(NH}_3)_2\text{Sn(OH)}_6$

Die sehr weitgehende strukturelle Aequivalenz von sechs Liganden um Cu(II), wie dies im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde, ist nur in wenigen Verbindungen verwirklicht. In der Absicht, weitere ähnliche Strukturtypen zu charakterisieren, haben wir versucht, ein Hydroxostannat $\text{Cu(II)Sn(IV)(OH)}_6$ in Form von Einkristallen zu gewinnen. Theoretisch wäre ein struktureller Aufbau von CuSn(OH)_6 in Form eines verzerrten ReO_3 -Typs denkbar, wobei durch allseitige Eckenverknüpfung von $[\text{Cu(OH)}_6]^{4-}$ -Oktaedern mit $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ -Oktaedern eine weitgehende strukturelle Aequivalenz aller sechs OH^- -Ionen hergestellt würde. Beim Versuch, Einkristalle von CuSn(OH)_6 aus ammoniakalischer Lösung zu synthetisieren, erhielten wir charakteristische, bis zu 1 mm grosse dunkelblaue Kristalle. Die genaue Analyse ergab jedoch, dass zwei NH_3 -Moleküle zusätzlich als Liganden eingebaut worden waren: diese erstmals hergestellte Verbindung entspricht der Formel $\text{Cu(NH}_3)_2\text{Sn(OH)}_6$, Kupferdiammin-Hexahydroxostannat.

Um abzuklären, ob die Herstellung der Verbindung $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ ev. auf dem Umweg über die thermische Zersetzung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ gelingt, wurde eine thermische Analyse unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Mettler-Vakuum-Thermoanalyzer, Einwaage 11,48 mg, Pt-Tiegel, Al_2O_3 als Referenzsubstanz für die Differentialthermoanalyse (DTA), strömende Luftatmosphäre, Aufheizgeschwindigkeit $2^\circ\text{C}/\text{Min}$. Die Zersetzung setzt bei 70°C ein und verläuft ohne thermogravimetrisch erkennbare Ausbildung von Zwischenstufen. Sie ist bei 240°C zu über 95% und bei 450°C vollständig beendet und kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Endprodukte CuO und SnO_2 konnten anhand von Röntgenpulverdiagrammen (Nonius-Guinier-Kamera nach De Wolff, CuK_α -Strahlung) identifiziert werden. Da auch aus den gleichzeitig registrierten Kurven der DTA und der Differential-Thermogravimetrie (DTG) keine Auftrennung der Reaktion in mehrere Teilreaktionen ersichtlich ist, kann die Bildung eines stabilen Zwischenproduktes (z.B. $\text{CuSn}(\text{OH})_6$) im Verlaufe der Zersetzung ausgeschlossen werden. Der experimentell ermittelte Gewichtsverlust von 28,0% stimmt sehr gut mit dem aus der Reaktionsgleichung berechneten Wert von 27,7% überein. Im folgenden werden die Resultate der Strukturbestimmung (R-Wert=2.0%) zusammengefasst.

Obwohl ein statistischer Test der Intensitätsverteilung eher auf eine azentrische Raumgruppe hindeutete, verliefen Versuche zum Nachweis eines piezoelektrischen Effektes in den Kristallen negativ. Deshalb wurden die Rechnungen zur Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ begonnen; die schlussendlich erreichten Resultate der Strukturverfeinerung rechtfertigen diese Wahl. Beim letzten Zyklus der Verfeinerung lagen die Verschiebungen aller variierten Parameter unter 0.002σ . Die Parameter der Atome mit den isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 8 angegeben, während in Tabelle 9 die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt sind.

ATOM	POSITION	x	y	z	$U (\text{\AA}^2 \times 10^2)^a)$
Sn	1(a)	0	0	0	1.10(2)
Cu	1(c)	0	0.5	0	1.33(2)
O(1)	2(i)	0.1076(4)	0.2790(3)	0.7943(4)	1.51(6)
O(2)	2(i)	0.1601(4)	0.8452(3)	0.7273(4)	1.70(6)
O(3)	2(i)	0.3270(4)	0.1114(3)	0.2391(4)	1.76(7)
N	2(i)	0.3129(5)	0.5600(4)	0.2464(5)	2.08(8)
H(1)	2(i)	0.020	0.250	0.632	4.4
H(2)	2(i)	0.680	0.130	0.221	4.4
H(3)	2(i)	0.295	0.055	0.400	4.4
H(4)	2(i)	0.565	0.355	0.857	4.4
H(5)	2(i)	0.710	0.390	0.589	4.4
H(6)	2(i)	0.675	0.575	0.732	4.4

Tab.8 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. a) U-Werte vor anisotroper Verfeinerung

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn	1.137(13)	1.155(12)	1.048(12)	0.361(8)	0.006(8)	-0.089(7)
Cu	1.460(22)	1.279(19)	1.302(19)	0.527(17)	-0.194(17)	-0.273(14)
O(1)	1.995(97)	1.299(78)	1.224(78)	0.445(73)	0.176(73)	0.170(61)
O(2)	1.611(95)	2.314(91)	1.309(80)	0.883(78)	-0.003(73)	-0.488(67)
O(3)	1.300(91)	2.177(89)	1.561(83)	0.456(76)	-0.264(73)	-0.147(68)
N	1.969(120)	2.031(107)	2.105(108)	0.536(94)	-0.413(96)	-0.469(85)

Tab.9 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^2$) in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Die Verbindung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ist aus unendlichen Ketten von Oktaedern parallel zur b-Achse aufgebaut. Die Oktaeder werden gebildet durch $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$ und $\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2^-$ -Einheiten, welche alternierend durch einander gegenüberliegende Kanten miteinander verbunden sind. Die verbrückenden Atome sind dabei vier OH^- -Sauerstoffe, während die zwei übrigen OH^- -Sauerstoffe und die zwei

NH_3 -Gruppen als endständige, nichtverbrückende Liganden dem Sn-bzw. dem Cu-Oktaeder angehören. Fig.10 zeigt die Lage dieser Oktaederketten in einer Teilprojektion der Struktur parallel zur c-Achse. Aus der Teilprojektion parallel zur b-Achse (Fig.11) ist ersichtlich, dass die einzelnen isolierten Oktaederketten lediglich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Die anisotropen thermischen Schwingungsellipsoide sind anhand eines Ausschnittes aus der unendlichen Oktaederkette mit Hilfe des Zeichnungsprogrammes ORTEP [41] in Fig.12 dargestellt.

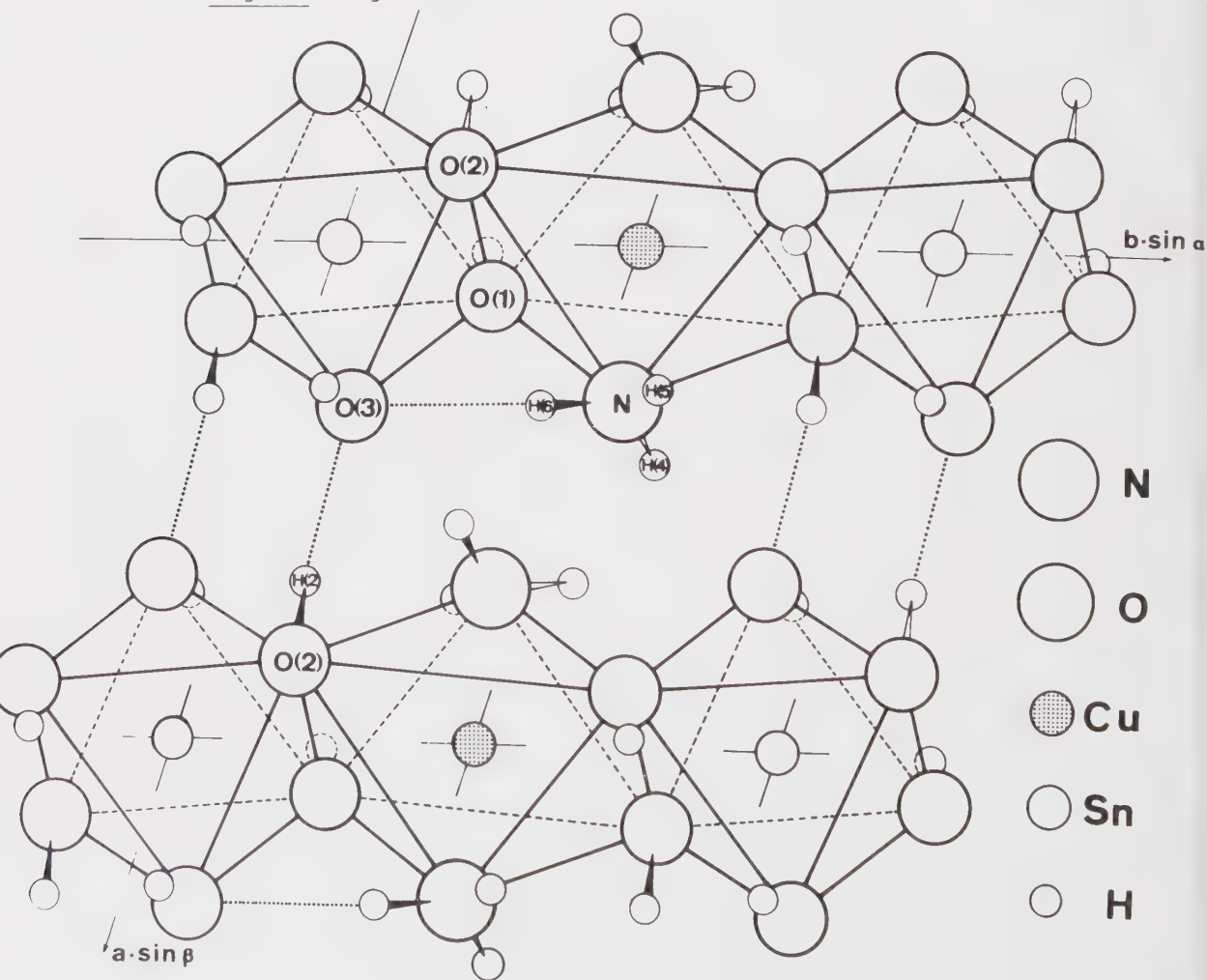


Fig.10 Teilprojektion der Struktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ parallel [001]. Die punktierten Linien zeigen die Lage der experimentell ermittelten Wasserstoffbrückenbindungen an.

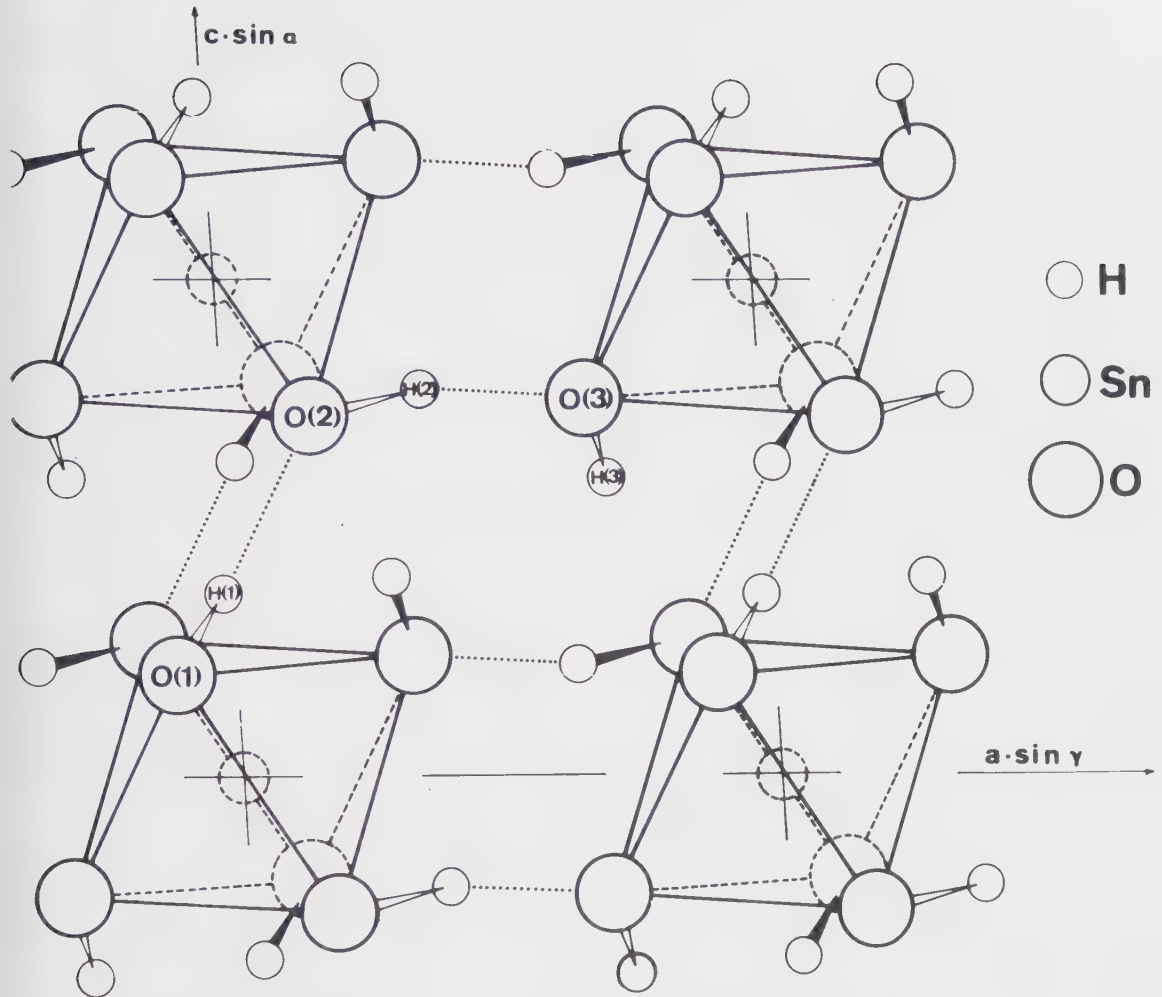


Fig.11 Teilprojektion der Struktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ parallel $[010]$. Die punktierten Linien zeigen die Lage der experimentell ermittelten Wasserstoffbrückenbindungen an.

In Tab.10 sind die ermittelten interatomaren Abstände und Winkel zusammengefasst. Die sechs OH^- -Sauerstoffe um Zinn bilden ein nahezu reguläres Oktaeder mit Sn-O-Abständen zwischen $2.040(2) \text{ \AA}$ und $2.074(2) \text{ \AA}$ und O-Sn-O-Winkeln im Bereich von $87,70(8)^\circ$ bis $92,30(8)^\circ$, vgl. Fig.13. Der mittlere Sn-O-Abstand von $2.060 \text{ \AA}$ steht in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden mittleren Abständen von $2.053 \text{ \AA}$ in SnO_2 [66] und $2.040 \text{ \AA}$ in $\text{Na}_8\text{Sn}_4\text{Ge}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$ [67], während er signifikant kürzer erscheint als der allerdings mit einer grossen Standardabweichung bestimmte mittlere Wert von $2.10 \text{ \AA}$ für das $\text{Sn}(\text{OH})_6$ -Oktaeder in

a) $\text{Sn}(\text{OH})_6$ -OKTAEDER

Sn - O(3)	2.040(2) Å	O(3) - Sn - O(2 ^{iv})	91.56(8)°
Sn - O(3 ^{ix})	2.040(2)	O(3) - Sn - O(2 ^{vi})	88.44(8)
Sn - O(2 ^{iv})	2.066(2)	O(3) - Sn - O(1 ⁱⁱⁱ)	87.78(8)
Sn - O(2 ^{vi})	2.066(2)	O(3) - Sn - O(1 ^{viii})	92.22(8)
Sn - O(1 ⁱⁱⁱ)	2.074(2)	O(3 ^{ix}) - Sn - O(2 ^{iv})	88.44(8)
Sn - O(1 ^{viii})	2.074(2)	O(3 ^{ix}) - Sn - O(2 ^{vi})	91.56(8)
Mittelwert	2.060	O(3 ^{ix}) - Sn - O(1 ⁱⁱⁱ)	92.22(8)
		O(3 ^{ix}) - Sn - O(1 ^{viii})	87.78(8)
O(1 ⁱⁱⁱ) - Sn - O(1 ^{viii})	180.00°	O(2 ^{iv}) - Sn - O(1 ⁱⁱⁱ)	92.30(8)
O(2 ^{iv}) - Sn - O(2 ^{vi})	180.00	O(2 ^{iv}) - Sn - O(1 ^{viii})	87.70(8)
O(3) - Sn - O(3 ^{ix})	180.00	O(2 ^{vi}) - Sn - O(1 ⁱⁱⁱ)	87.70(8)
		O(2 ^{vi}) - Sn - O(1 ^{viii})	92.30(8)

b) $\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2$ -OKTAEDER

Cu - N	2.000(3) Å	N - Cu - O(1 ⁱⁱⁱ)	88.19(10)°
Cu - N ^{vii}	2.000(3)	N - Cu - O(1 ^{vi})	91.81(10)
Cu - O(1 ⁱⁱⁱ)	2.011(2)	N - Cu - O(2 ⁱⁱⁱ)	94.66(8)
Cu - O(1 ^{vi})	2.011(2)	N - Cu - O(2 ^{vi})	85.34(8)
Cu - O(2 ⁱⁱⁱ)	2.627(2)	N ^{vii} - Cu - O(1 ⁱⁱⁱ)	91.81(10)
Cu - O(2 ^{vi})	2.627(2)	N ^{vii} - Cu - O(1 ^{vi})	88.19(10)
		N ^{vii} - Cu - O(2 ⁱⁱⁱ)	85.34(8)
O(2 ⁱⁱⁱ) - Cu - O(2 ^{vi})	180.00°	N ^{vii} - Cu - O(2 ^{vi})	94.66(8)
O(1 ⁱⁱⁱ) - Cu - O(1 ^{vi})	180.00	O(1 ⁱⁱⁱ) - Cu - O(2 ⁱⁱⁱ)	104.91(7)
N - Cu - N ^{vii}	180.00	O(1 ⁱⁱⁱ) - Cu - O(2 ^{vi})	75.09(7)
		O(1 ^{vi}) - Cu - O(2 ⁱⁱⁱ)	75.09(7)
		O(1 ^{vi}) - Cu - O(2 ^{vi})	104.91(7)

c) Metall-Metall Abstände
innerhalb der Ketten:

Sn - Cu 3.310 Å

Tab.10 Bindungslängen und Bindungswinkel benachbarter Atome in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Die Symmetrie-Indizes der Atome beziehen sich auf die folgenden Transformationen der Parameter aus Tab.2:

i x, y+1, z+1
ii x, y, z+1
iii x, y, z-1
iv x, y-1, z-1
v 1-x, 1-y, 1-z

vi -x, 1-y, 1-z
vii -x, 1-y, -z
viii -x, -y, 1-z
ix -x, -y, -z

d) KOORDINATION DER OH⁻- UND NH₃⁻ GRUPPEN UNTER BERUECKSICHTIGUNG
DER WASSERSTOFFBRUECKEN

O(1) - H(1)	0.89 Å	H(1) - O(1) - Sn ⁱⁱ	105.5°
O(1) - Sn ⁱⁱ	2.074(2)	H(1) - O(1) - Cu ⁱⁱ	107.8
O(1) - Cu ⁱⁱ	2.011(2)	Sn ⁱⁱ - O(1) - Cu ⁱⁱ	108.27(9)
O(2) - H(2 ^V)	0.89 Å	H(2 ^V) - O(2) - Sn ⁱ	109.9
O(2) - Sn ⁱ	2.066(2)	H(2 ^V) - O(2) - Cu ⁱⁱ	95.7
O(2) - Cu ⁱⁱ	2.627(2)	H(2 ^V) - O(2)···H(1 ^{vi})	129.9
O(2)···H(1 ^{vi})	1.96 <u>H-Brücke</u>	Sn ⁱ - O(2) - Cu ⁱⁱ	88.89(7)
		Sn ⁱ - O(2)···H(1 ^{vi})	117.3
		Cu ⁱⁱ - O(2)···H(1 ^{vi})	<u>100.9</u>
		Mittelwert	107.1
O(3) - H(3)	0.89 Å	H(3) - O(3) - Sn	105.3°
O(3) - Sn	2.040(2)	H(3) - O(3)···H(2)	101.4
O(3)···H(2)	1.97 <u>H-Brücke</u>	H(3) - O(3)···H(6 ^V)	108.9
O(3)···H(6 ^V)	2.08 <u>H-Brücke</u>	Sn - O(3)···H(2)	138.7
		Sn - O(3)···H(6 ^V)	95.6
		H(2) ··· O(3)···H(6 ^V)	<u>104.9</u>
		Mittelwert	109.1
N - H(4 ^V)	0.93 Å	H(4 ^V) - N - H(5 ^V)	119.0°
N - H(5 ^V)	0.89	H(4 ^V) - N - H(6 ^V)	114.1
N - H(6 ^V)	0.93	H(4 ^V) - N - Cu	103.5
N - Cu	2.000(3)	H(5 ^V) - N - H(6 ^V)	107.1
		H(5 ^V) - N - Cu	109.9
		H(6 ^V) - N - Cu	<u>101.8</u>
		Mittelwert	109.2

e) Durch Wasserstoffbrückenbindung verkürzte O···O und N···O Abstände

O(1)···O(2^{vi}) 2.843(2) Å

O(2)···O(3^V) 2.814(3)

N ···O(3) 2.995(3)

Tab.10 (Fortsetzung) Bindungslängen und Bindungswinkel benachbarter
Atome in Cu(NH₃)₂Sn(OH)₆.

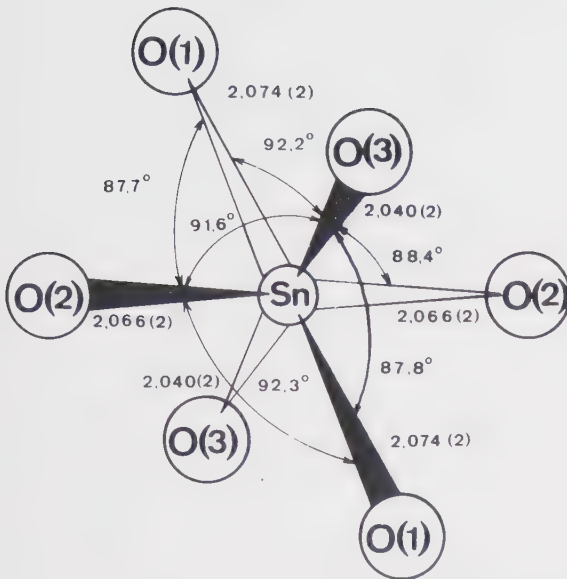


Fig.13
Bindungsabstände (Å)
und Bindungswinkel
innerhalb des $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$
Oktaeders.

Die Koordination um das Cu-Atom lässt sich durch ein wiederum stark (4+2)-verzerrtes Oktaeder beschreiben. Vier kurze aequatoriale Bindungen werden durch zwei N-Atome und zwei O-Atome mit Abständen von 2.000(3) Å bzw. 2.011(2) Å gebildet und durch zwei weitere axiale O-Atome im Abstand von 2.627(2) Å zu einem im Vergleich mit anderen CuX_6 -Polyedern stark elongierten Oktaeder ergänzt. Das Ausmass der Verzerrung wird weiter aus der deutlichen Abweichung der $\text{O}_{\text{axial}}\text{-Cu-O}_{\text{aeq}}$ und $\text{O}_{\text{axial}}\text{-Cu-N}_{\text{aeq}}$ Winkel von den idealen 90° -Oktaederwinkeln ersichtlich, vgl. Fig.14. Innerhalb der vier aequatorialen Bindungen zum Cu fällt auf, dass wiederum die Abstände der als Brückenliganden auftretenden O-Atome gegenüber den Abständen der nicht verbrückenden endständigen N-Atome etwas verlängert sind. Vergleicht man z.B. die gefundenen Cu-N-Abstände von 2.000(3) Å mit den entsprechenden mittleren Abständen von 1.99 Å in $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2 \cdot \text{NH}_3$ [69] und 2.005 Å in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SeO}_4$ [70] — beides Verbindungen, in denen die NH_3 -Liganden ebenfalls endständig in der aequatorialen Ebene eines (4+2)-verzerrten Oktaeders liegen — so stellt man sehr weitgehende Übereinstimmung fest. Zum Vergleich der ermittelten aequatorialen Cu-O-Abstände der verbrückenden OH^- -Sauerstoffe von 2.011(2) Å in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH})_6$ mit analogen Abständen von nichtverbrückenden

Sauerstoffen sollten Strukturen herangezogen werden, in denen isolierte (4+2)-verzerrte $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Oktaeder auftreten. Die in Ziff.3.1.1. beschriebene Struktur von $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ stellt dafür unseres Wissens das einzige bekannte Beispiel dar. Tatsächlich findet man dort einen wesentlich kürzeren mittleren Cu-O-Abstand der vier äquatorialen Sauerstoffe von 1.965 Å.

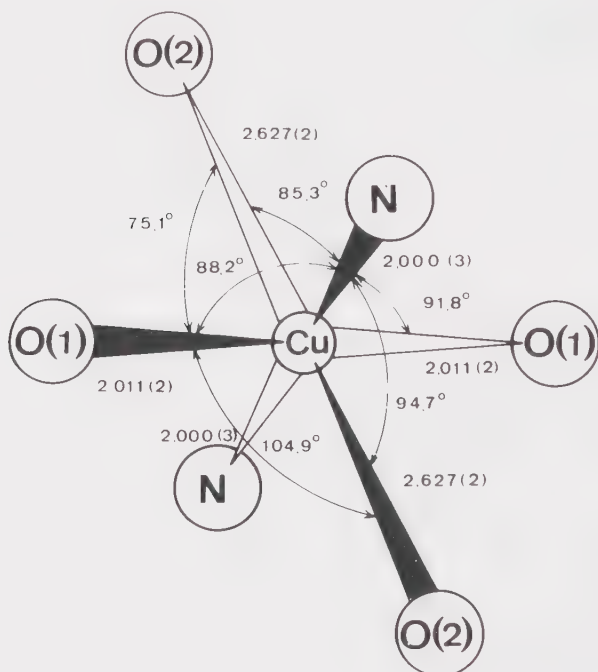


Fig.14
Bindungsabstände (Å)
und Bindungswinkel
innerhalb des
 $\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2$ -Oktaeders

In Tab.10d) sind die aufgefundenen Koordinationspolyeder um die OH^- -Sauerstoffe und den NH_3 -Stickstoff zusammengefasst, wobei sowohl die Wasserstoffatome als auch die Wasserstoffbrückenbindungen als Koordinationspartner betrachtet werden. Die ermittelten O-H- und N-H-Abstände im Bereich von 0.89 - 0.93 Å sind gegenüber den erwarteten Werten von ca. 0.98 - 1.00 Å deutlich zu kurz, wie dies für Strukturbestimmungen aus Röntgenbeugungsdaten meistens der Fall ist. Aus Fig.10 und Fig.11 ist ersichtlich, dass die Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(6) Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, welche die Oktaederketten untereinander verknüpfen. Die durch Wasserstoffbrücken verkürzten O-O-Abstände von $\text{O}(1)-\text{O}(2) = 2.843(2)$ Å und $\text{O}(2) - \text{O}(3) = 2.814(3)$ Å zeigen eine mittlere Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindungen an, während diejenige

zwischen N und O(3) mit einem N-O-Abstand von 2.995 deutlich schwächer ist. Die Koordination der OH^- -Sauerstoffe O(2) und O(3) und des NH_3 -Stickstoffs kann innerhalb der Messgenauigkeit der bestimmten Wasserstoffpositionen näherungsweise als tetraedrisch bezeichnet werden; die Mittelwerte der jeweils sechs Tetraederwinkel liegen im Bereich $107.1 - 109.2^\circ$.

Eine alternative Art der Beschreibung der Struktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ geht von annähernd hexagonal dichtest gepackten Schichten von Sauerstoff- und Stickstoffatomen aus, wobei Kupfer- und Zinnatome $1/4$ der Oktaederlücken geordnet besetzen. Bezeichnet man die Metallatome Cu und Sn als A-Atome und die "Anionen" O und N als B-Atome, so stellt die Verbindung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ einen AB_4^- -Typ dar und zeigt eine enge Verwandtschaft mit der von Dahl und Wampler [71] aufgeklärten Struktur des $\alpha\text{-NbJ}_4$. Die B-Atome bilden leicht verzerrte hexagonal dichtest gepackten Schichten parallel zur Ebene (ab) aus, wobei sich in jeder Schicht je drei O-Atome und ein N-Atom pro Elementarzelle befinden. In erster Näherung liegen diese Anionenschichten (001) auf den mittleren Höhen von $z = -0.24, 0.24, 0.76, 1.24, 1.76$ usw. mit einem mittleren Abstand von $2.44 \text{ \AA}$.

Die A-Atome besetzen $1/4$ aller zur Verfügung stehenden Oktaederlücken in den Zwischenschichten; jede zweite Reihe von oktaedrischen Lücken in jeder zweiten Zwischenschicht auf der Höhe $z = 0, 1$, usw. wird von Cu- und Sn-Atomen belegt. Dabei sind die Cu und Sn innerhalb jeder Reihe jeweils alternierend angeordnet, vgl. Fig.10. Die vorangehend erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen erstrecken sich sowohl innerhalb aller Schichten der B-Atome als auch zwischen diesen Schichten, sofern sich keine Metallatome in der entsprechenden Zwischenschicht befinden. Eine analoge Beschreibung der Struktur als Schichtgitter von hexagonal dichtest gepackten Anionen-Schichten mit der Besetzung von $1/2$ (anstelle von $1/4$ in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})_6$) aller zur Verfügung stehenden Oktaederlücken mit Metallatomen führt schliesslich auf den bekannten Strukturtyp C6 (auch $\text{Mg}(\text{OH})_2^-$ oder CdJ_2 -Typ genannt).

3.1.4. (4+2)-VERZERRUNG EINES $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ -OKTAEDERS, NACHWEIS DER NEUARTIGEN POLYJODIDGRUPPE J_4^{2-} IN $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$

Die meist als Folge des Jahn-Teller-Theorems beschriebene bevorzugt (4+2)-tetragonale Verzerrung von sechs Liganden in Cu(II)-Verbindungen ist jedoch nicht nur von strukturellem Interesse, sondern eröffnet andererseits auch Möglichkeiten zur Synthese von einfachen, Cu(II)-Komplexen mit Liganden wie Jodid, welche normalerweise aufgrund der relativen Lage der Redoxpotentiale zu einer Reduktion $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+$ führen. In diesen Verbindungen besetzen Jodidionen diejenigen Positionen des Koordinationsoktaeders, welche den zwei verlängerten Cu-Ligand-Abständen entsprechen. Bis heute liegen nur drei Kristallstrukturbestimmungen von Cu(II)-Jodid-Verbindungen vor, welche keine mehrzähligen Chelatliganden enthalten:

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ [72], $\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_3)_4[\text{Cu}(\text{I})\text{J}_2]_2$ [73] und Tetrakisimidazol-Kupfer(II)-Jodid [74]. Die ermittelten Cu-J-Abstände sind jeweils um mindestens 0.40 Å grösser als die Summe der kovalenten Atomradien von ca. 2.68 Å und betragen 3.08 Å und 3.13 Å in $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$, 3.17 Å in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuJ}_2)_2$ und 3.42 Å in Tetrakisimidazol-Kupfer(II)-Jodid. Im Rahmen von präparativen Arbeiten im System Cu(II)/Jodid haben wir für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von Tetrammin-Kupfer(II)-Tetrajodid, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$ hergestellt. Eine Synthese dieser Verbindung war erstmals von Jörgensen [75] beschrieben worden. Die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$ (vgl. [76]) ergab nun neben der Abklärung der Kupfer-Jod-Koordination ein weiteres interessantes Resultat: Die Struktur enthält nicht wie zunächst erwartet worden war, lineare Trijodidionen J_3^- neben J^- , sondern die neuartige Polyjodidgruppe J_4^{2-} . Die experimentellen Daten zur Strukturbestimmung sind aus den Zusammenfassungen in den Tab.2,3 und 4 ersichtlich. Um eine allfällige Zersetzung der Substanz an der Luft zu vermeiden, wurde der zur Strukturbestimmung ausgewählte Kristall in einer Glaskapillare eingeschlossen.

Die resultierenden Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab.11 und Tab.12 wiedergegeben. Tab.13 enthält die interatomaren Abstände und Bindungswinkel in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$.

ATOM	POSITION	x	y	z	$U(\text{\AA}^2 \times 10^2)^*$
Cu	2(b)	0	0.5	0	3.79(15)
J(1)	4(i)	0.0872(1)	0	0.4628(1)	5.53(10)
J(2)	4(i)	0.2951(1)	0	0.3739(1)	4.83(9)
N	8(j)	0.4072(4)	0.1594(5)	0.0251(7)	4.81(53)
H(1)	8(j)	0.393	0.124	0.149	6.33
H(2)	8(j)	0.329	0.177	0.849	6.33
H(3)	8(j)	0.456	0.253	0.093	6.33

Tab.11 Atomkoordinaten und thermische Parameter in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$.
*) U-Werte vor anisotroper Verfeinerung.

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu	4.60(7)	3.20(7)	5.40(7)	0	3.11(6)	0
J(1)	4.73(4)	4.23(3)	5.61(3)	0	1.25(3)	0
J(2)	4.63(3)	5.45(4)	4.18(3)	0	2.38(2)	0
N	5.07(27)	3.64(25)	5.50(24)	-0.03(21)	3.14(22)	-0.12(19)

Tab.12 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^2$) in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Wie aus Tab.13 hervorgeht, bilden vier koplanare N-Atome und zwei J-Atome ein ausgeprägt (4+2)-verzerrtes Koordinationspolyeder um Cu(II). Die äquatoriale Cu-N-Bindungslänge von 2.013(5) Å steht in sehr guter Übereinstimmung mit entsprechenden Werten in ähnlichen (4+2)-verzerrten Cu(II)-Verbindungen (vgl. z.B. [49],[77]), während die Cu-J-Distanz von 3.224(1) Å wie in den im vorangehenden Abschnitt erwähnten Cu(II)-Jodid-Verbindungen wiederum deutlich grösser ist als dies der Summe der Kovalenzradien von ca. 2.68 Å oder auch der Summe der Ionenradien von ca. 2.88 Å entspricht. Diese Tatsache begünstigt die chemische Stabilität der Verbindung, indem offenbar eine Redoxreaktion $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + 1/2\text{J}_2$ verhindert wird. Die Geometrie des $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ -Oktaeders ist aus Fig.15 ersichtlich. Eine Verknüpfung der Cu-Atome über lineare J_4^{2-} -Polyjodidionen

führt zur Ausbildung unendlicher Ketten von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{J}_4^{2-}]$ -Einheiten innerhalb der Struktur, vgl. Fig.16. Die dreidimensionale Anordnung dieser Ketten ist anhand von zwei stereoskopischen ORTEP-Zeichnungen in Fig.17 dargestellt.

a) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ -OKTAEDER			b) Kürzeste nichtbindende Abstände von Cu und J.		
$\text{Cu}^{\text{i}} - \text{N}^{\text{ii,vi,vii,viii}}$	2.013 (5) (4x)		$\text{Cu}^{\text{i}} - \text{J}(1^{\text{iii,v}})$	4.571 (1) (2x)	
$\text{Cu}^{\text{i}} - \text{J}(2^{\text{iii,v}})$	3.224 (1) (2x)		$\text{Cu}^{\text{i}} - \text{J}(2^{\text{ii,vi}})$	4.830 (1) (2x)	
N-Cu-N	89.96 (20) (2x)		$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(2^{\text{v,xii}})$	4.649 (1) (2x)	
N-Cu-N	90.04 (20) (2x)		$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(2^{\text{xi}})$	4.727 (1)	
N-Cu-J(2)	89.39 (9) (4x)		$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(2^{\text{ix}})$	4.731 (1)	
N-Cu-J(2)	90.61 (9) (4x)		$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(1^{\text{xi}})$	4.924 (1)	
N-Cu-N	180.0 (2x)		$\text{J}(2^{\text{i}}) - \text{J}(2^{\text{x}})$	4.943 (1)	
$\text{J}(2^{\text{iii}}) - \text{Cu} - \text{J}(2^{\text{v}})$	180.0 (1x)				

c) J_4^{2-} -Polyjodidion		
$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(1^{\text{iv}})$	2.802 (1)	
$\text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(2^{\text{i}})$	3.342 (1) (2x)	
$\text{J}(2^{\text{i}}) - \text{J}(1^{\text{i}}) - \text{J}(1^{\text{iv}})$	180.00 (1) (2x)	

Tab.13 Interatomare Abstände ($\text{\AA}$) und Bindungswinkel ($^\circ$) in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$.

Symmetrie-Bezeichnungen:

i	x	y	z	vii	$x-1/2$	$1/2-y$	z
ii	$x-1/2$	$y+1/2$	z	viii	$1/2-x$	$1/2+y$	-z
iii	$x-1/2$	$y+1/2$	$z-1$	ix	x	y	$1+z$
iv	-x	y	$1-z$	x	$1-x$	-y	$1-z$
v	$1/2-x$	$1/2-y$	$1-z$	xi	-x	y	-z
vi	$1/2-x$	$1/2-y$	-z	xii	$1/2-x$	$y-1/2$	$1-z$

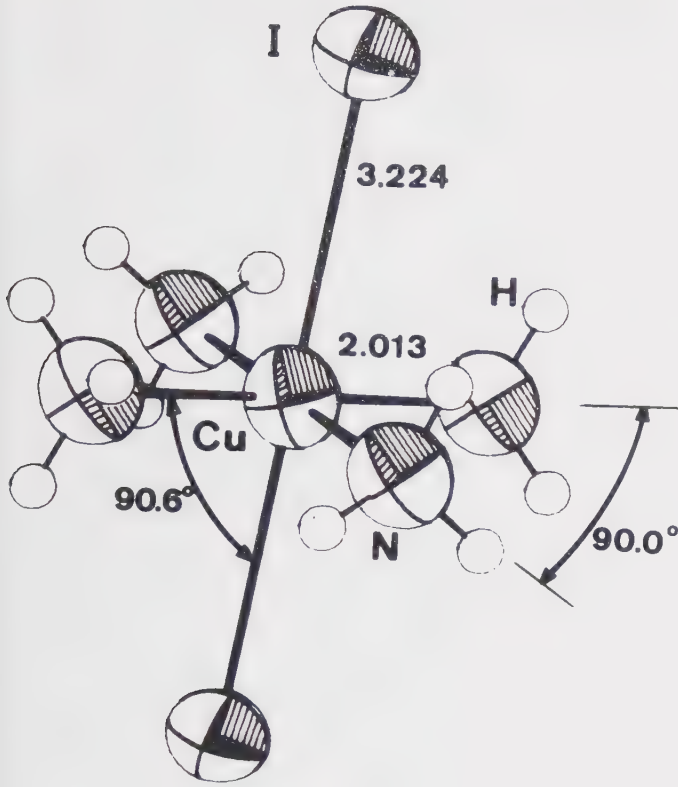


Fig. 15

Koordinationsgeometrie des Cu-Polyeders in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$. Die thermischen Ellipsoide in Fig. 15, 16 und 17 entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomschwerpunkte von 74%.

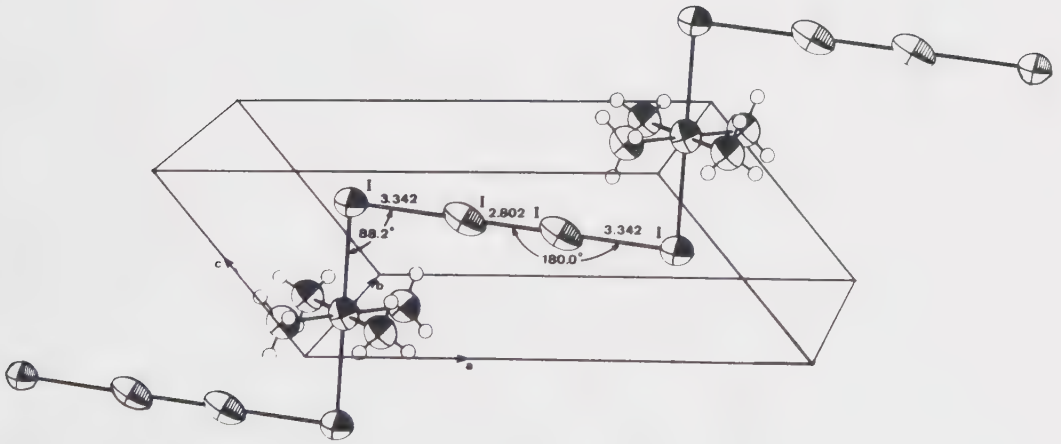


Fig. 16

Perspektivische Zeichnung des Polyjodidions J_4^{2-} innerhalb der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{J}_4^{2-}]$ -Ketten mit Angabe der Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel.

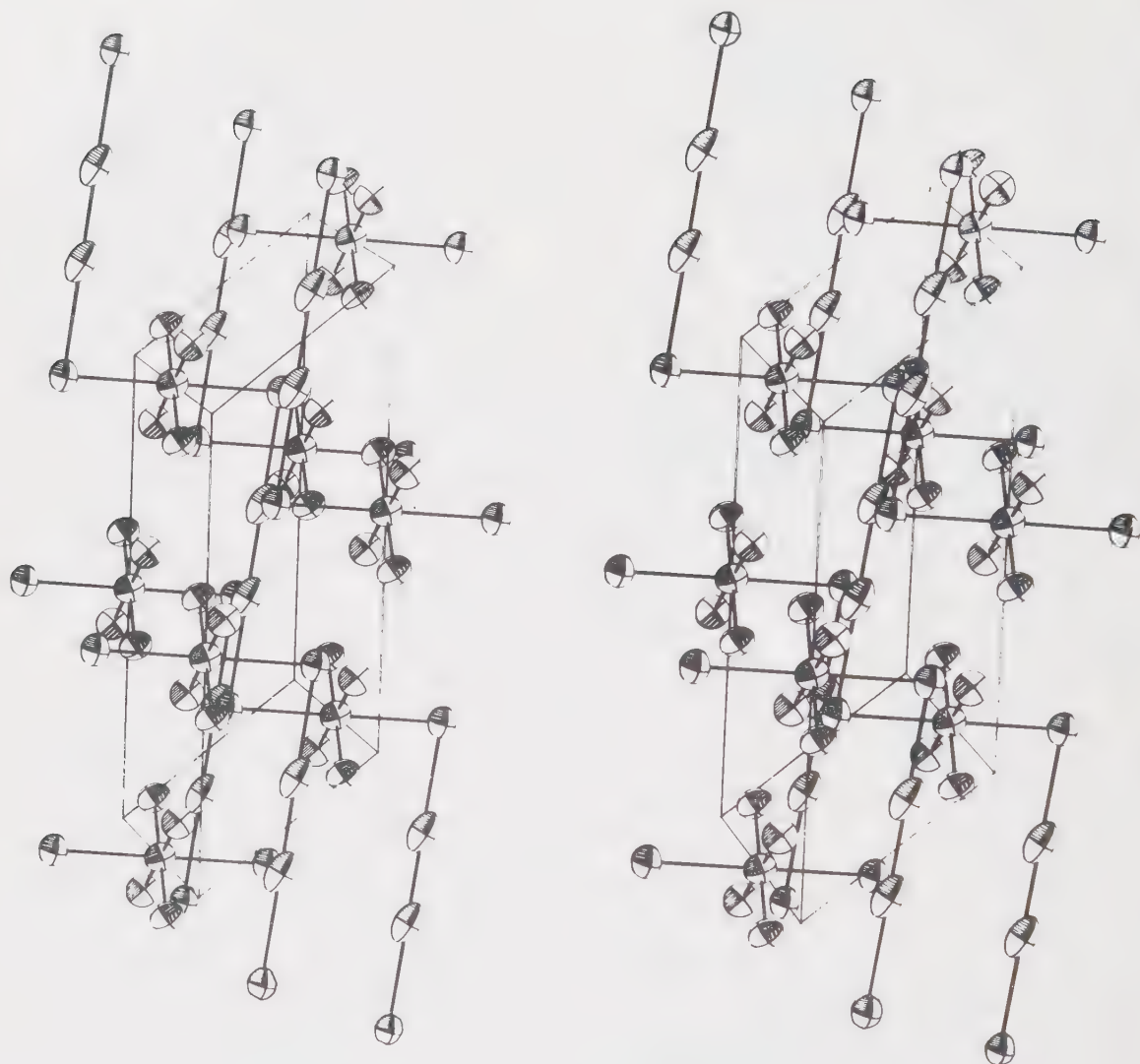


Fig.17 Stereoskopische Darstellung der Anordnung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4]_{\infty}$ -Ketten in der Elementarzelle von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$.

Abgesehen von einer kurzen Mitteilung über nichtstöchiometrische komplexe Uranylhalogenide [78], stellt $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$ das erste definierte Beispiel einer Verbindung mit isolierten J_4^{2-} -Polyjodidionen dar. In wässrigen Lösungen sind Studien von NMR-Linienverbreiterungen der Jodidresonanz in Anwesenheit von Trijodionen J_3^- [79] bereits vor einigen Jahren als Hinweis auf die Bildung von J_4^{2-} als Zwischenprodukt bei der Austauschreaktion $\text{J}^{*-} + \text{J}_3^- \rightarrow \text{J}_3^{*-} + \text{J}^-$ interpretiert worden. Die in der Arbeit postulierte lineare Struktur von J_4^{2-}

konnte nun durch die Strukturbestimmung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$ nachgewiesen werden. Die zentrosymmetrischen J_4^{2-} -Teilchen sind perfekt linear gebaut (Bindungswinkel 180° , Punktsymmetrie $2/m$). Der zentrale J-J-Bindungsabstand von $2.802(1) \text{ \AA}$ ist signifikant länger als der entsprechende Wert von $2.712 \text{ \AA}$, welcher kürzlich für kristallines J_2 durch eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturbestimmung ermittelt wurde [80]. Verglichen mit dem J-J van der Waals Kontakt von ca. $4.30 \text{ \AA}$ wird auch durch den Abstand der beiden terminalen J-Atome ($3.342(1) \text{ \AA}$) eine eindeutige J-J-Bindung angezeigt.

In allen bisher untersuchten Polyjodidverbindungen können mehr oder weniger isolierte Ionen mit einem oder mehreren Abständen zwischen $2.7 \text{ \AA}$ und $2.9 \text{ \AA}$ definiert werden, wobei alternierend dazu Abstände von ca. $3.1\text{--}3.5 \text{ \AA}$ folgen. Diese Tatsache lässt sich als Wechselwirkung von J_2 -Molekülen mit J^- - oder J_3^- -Ionen interpretieren und führt im Falle des J_4^{2-} -Teilchens zu einer qualitativen Beschreibung der Bindung als Anlagerung von zwei negativ geladenen J^- -Ionen an ein leicht polarisierbares J_2 -Molekül, darstellbar durch die Formel $\text{J}^-(\text{J}-\text{J})\text{J}^-$. Ein rechnerischer Versuch, diese höhere negative Ladung der terminalen J-Atome im Vergleich zu den zentralen J-Atomen durch Verwendung der entsprechenden Atomformfaktoren in den letzten Zyklen der Strukturverfeinerung nachzuweisen, führte allerdings zu keinem eindeutigen Resultat. Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen unter Berücksichtigung der Atomformfaktoren für $\text{J}^{-1}-\text{J}^0-\text{J}^0-\text{J}^{-1}$, $\text{J}^{-0.5}-\text{J}^{-0.5}-\text{J}^{-0.5}-\text{J}^{-0.5}$ oder $\text{J}^0-\text{J}^{-1}-\text{J}^{-1}-\text{J}^0$ ergaben keine signifikanten Unterschiede der resultierenden ersten R-Werte.

Im Gegensatz zu vielen beschriebenen höheren Polyjodiden — z.B. J_5^- in $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}_5$, J_9^- in $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}_9$ oder J_{16}^{4-} in $(\text{Theobromin})_2 \cdot \text{H}_2\text{J}_8$, vgl. Tab.14 — stellt jedoch die hier beschriebene Gruppe J_4^{2-} ein definiertes neues Polyjodid dar, in welchem die kürzesten intermolekularen J-J-Abstände zwischen benachbarten J_4^{2-} -Ionen sogar grösser sind als reine van der Waals Kontakte. Tab.14 zeigt einen Vergleich von intra- und intermolekularen Abständen in J_2 und verschiedenen Polyjodidionen.

VERBINDUNG	POLY-JODID-ION	J-J ($\text{\AA}$)	J...J ($\text{\AA}$)	LIT.
J_2 gas	—	2.662	—	1955, [81]
J_2 fest, 20°C	—	2.68	3.56	1953, [82]
J_2 fest, -163°C	—	2.715	3.50	1967, [80]
CsJ_3	J_3^-	2.84, 3.04	4.01	1972, [83]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$	J_3^{2-}	2.92, 2.92	>4.30	1972, [83]
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{J}_4$	J_4^{2-}	2.80, 3.34 (2x)	4.65	diese Arbeit vgl. [76]
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}_5$	J_5^{2-}	2.81 (2x), 3.17 (2x)	3.63	1957, [84]
Cs_2J_8	J_8^{2-}	2.83, 2.84 (2x), 3.00 (2x), 3.42 (2x)	3.90	1954, [85]
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}_9$	J_9^-	2.67 (2x), 2.90, 2.91, 3.18, 3.24 (2x), 3.43	3.49	1955, [86]
$(\text{Theobromin})_2 \cdot \text{H}_2\text{J}_8$	J_{16}^{4-}	2.76 (2x), 2.84 (2x), 2.92 (2x), 2.94 (2x), 3.03 (2x), 3.35 (2x), 3.42 (2x), 3.45	3.84	1975, [87]

Tab.14 Intramolekulare und intermolekulare Abstände in Jod und in Polyjodiden. J-J: Abstände innerhalb von J_2 -Molekülen oder innerhalb der aufgeführten Polyjodidionen. J...J: Kürzeste Abstände zwischen benachbarten Einheiten.

Eine analoge lineare Polybromidgruppe Br_4^{2-} mit Br-Br- Abständen von 2.43 $\text{\AA}$ und 2.98 $\text{\AA}$ (2x) wurde durch Siepmann und von Schnering [88] in W_6Br_{16} gefunden. Obwohl die resultierenden Bindungsabstände dieser Strukturbestimmung mit relativen grossen Standardabweichungen σ behaftet sind ($\pm 0.04 \text{\AA}$), haben wir einen Versuch unternommen, die Bindungslängen in J_4^{2-} und Br_4^{2-} mit Hilfe von "berechneten Bindungsordnungen" nach einer Arbeit von Wiebenga und Kracht [89] miteinander zu korrelieren. Auf der Grundlage von modifizierten Hückel-MO-Rechnungen haben diese Autoren unter ausschliesslicher Berücksichtigung von p-Orbitalen einen Zusammenhang zwischen experimentellen Bindungsabständen in Polyhalogeniden und entsprechenden berechneten Bindungsordnungen ermittelt, vgl. Fig.18. Führt man diese Zuordnungen für J_4^{2-} und Br_4^{2-} durch, so ergibt sich weitgehende Ueberein-

stimmung der Bindungsordnungen in beiden Polyhalogeniden:
 $0.80(J_4^{2-})$ resp. $0.78(Br_4^{2-})$ für die zentrale Bindung,
 $0.43(J_4^{2-})$ resp. $0.41(Br_4^{2-})$ für die beiden terminalen Bindungen.

Im übrigen wäre es interessant, den Bindungscharakter in J_4^{2-} mit Hilfe eines 4-Zentren-6-Elektronen Bindungsmodells zu untersuchen, wie dies von Müller [90] für das Teilchen Br_4^{2-} kürzlich durchgeführt wurde.

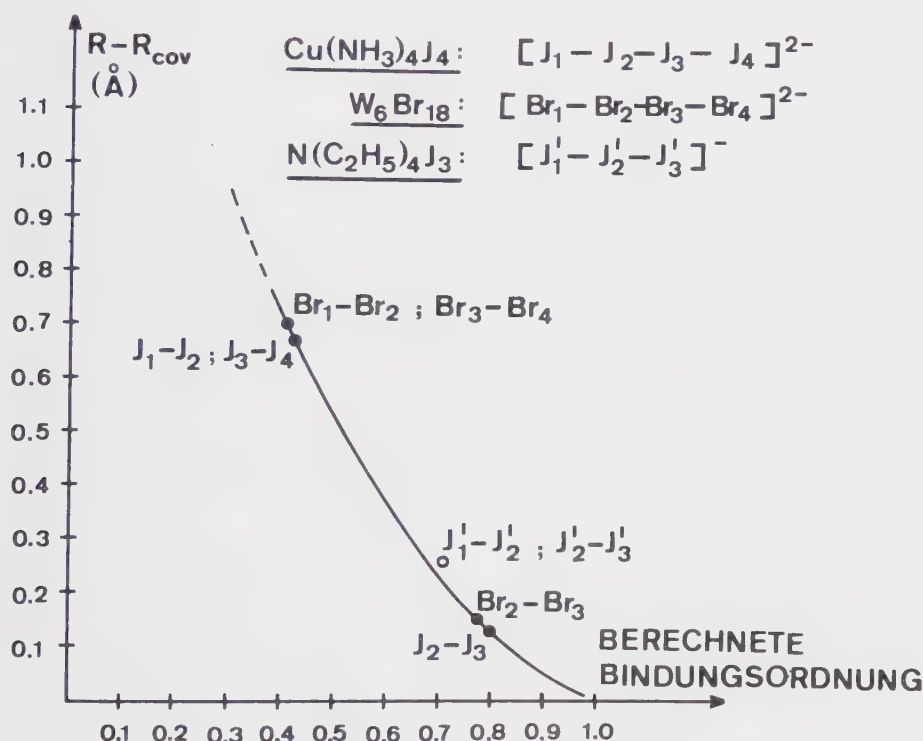


Fig.18

Korrelation von experimentellen Bindungsabständen R und berechneten Bindungsordnungen nach Wiebenga und Kracht [89] in J_4^{2-} und Br_4^{2-} . R_{cov} stellt die Summe der entsprechenden kovalenten Atomradien dar. J_3^- aus $N(C_2H_5)_4J_3$ wurde zu Vergleichszwecken miteingeschlossen.

3.2. UNVERZERRT OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION; THERMO- ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DYNAMISCHER JAHN-TELLER-EFFEKTE

3.2.1. UEBERSICHT UNVERZERRT OKTAEDRISCHER Cu(II)-STRUKTUREN; DYNAMISCHER JAHN-TELLER-EFFEKT

Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, ist die Ligandenumgebung oktaedrisch koordinierter zweiwertiger Kupferverbindungen in der Mehrzahl der Fälle statisch verzerrt. Unabhängig davon, ob diese Verzerrung hauptsächlich als eine Folge des Jahn-Teller-Theorems dargestellt wird oder eher dem Einfluss anderer physikalischer Parameter wie sterischen Erfordernissen von Chelatliganden oder struktureller Nichtäquivalenz der sechs Liganden zugeschrieben wird, bleibt die Tatsache bestehen, dass ein eindeutig unverzerrtes oktaedrisches Cu(II)-Koordinationspolyeder nur in einigen wenigen Fällen nachgewiesen werden konnte. Hinweise auf ideale oder nahezu ideale Oktaedersymmetrie ergeben sich oft aus der Auswertung spektroskopischer Resultate. Vor allem das Auftreten isotroper ESR-Spektren kann als Folge einer regulären oktaedrischen Cu(II)-Stereochemie gedeutet werden, wobei die aus Einkristall-ESR Spektren berechenbaren Richtungen und exakten Grössen der g-Werte zusätzlich zur Interpretation polarisierter Einkristall-Elektronenspektren herangezogen werden, vgl. z.B. [14],[91]. In verschiedenen Fällen wurden die spektroskopischen Ergebnisse durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt und ergänzt. Die folgende Tab.15 gibt eine Uebersicht über die bis heute beschriebenen unverzerrt oktaedrischen Cu(II)-Komplexe.

Die in dieser Zusammenfassung aufgeführten d^9 -Komplexe mit oktaedrischer Symmetrie O_h bzw. trigonal-oktaedrischer Symmetrie D_3 stellen offensichtlich Verletzungen des Jahn-Teller-Theorems dar. Zur Erklärung dieser Effekte werden zwei verschiedene Möglichkeiten diskutiert:

- a) Der Komplex oszilliert so zwischen drei äquivalenten (z.B. tetragonal-elongierten) Verzerrungen, dass im zeitlichen Mittel ein höher symmetrisches reguläres Polyeder mit Punktsymmetrie O_h oder D_3 resultiert: Dynamischer Jahn-Teller-Effekt.

VERBUNDUNG	T	Cu-L-ABSTAEUDE (Å, 6x)	UNTER- SUCHUNGS- METHODE	LIT.
Cu(II)-dotiertes [Zn(H ₂ O) ₆]SiF ₆	90°K	—	ESR	1950, [92]
[Cu(H ₂ O) ₆]SiF ₆	298°K	Cu-O:2.083(7) 1/4 aller Cu- atome	Röntgen- beugung	1973, [60]
Cu[NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂] ₃ SO ₄ "Cu(en) ₃ SO ₄ "	298°K	Cu-N:2.150(2)	Röntgen- beugung	1970, [93]
Tris(octamethylpyro- phosphoramid)- Cu(II)(ClO ₄) ₂ "Cu(ompa) ₃ (ClO ₄) ₂ "	298°K	Cu-O:2.065(2)	Röntgen- beugung	1970, [94]
K ₂ PbCu(NO ₂) ₆	298°K	Cu-N:2.114(5)	Neutronen- beugung	1969, [95]
	298°K	Cu-N:2.111(4)	Röntgen- beugung	1971, [23]
Tl ₂ PbCu(NO ₂) ₆	295°K	Cu-N:2.118(6)	Röntgen- beugung	1976, [96]
Cu(II)-dotiertes Zn(F ₆ acac) ₂ (py) ₂	>133°K	—	ESR	1973, [97]
Murdochit PbCu ₆ O ₈	298°K	Cu-O:2.30 (?, vgl. Text)	Röntgen- beugung	1955, [98]
Paratacamit p-Cu ₂ (OH) ₃ Cl	298°K	Cu-O:2.12 (?, vgl. Ziff. 3.3.2.)	Röntgen- beugung	1975, [99]

Tab.15 Unverzerrt-oktaedrische Cu(II)-Komplexe

Diese Interpretation wurde erstmals von Abragam und Pryce [100] zur Erklärung des isotropen Spektrums von Cu(II)-dotiertem [Zn(H₂O)₆]SiF₆ bei 90°K vorgeschlagen. Die Autoren nahmen die Existenz von drei Potentialminima gleicher Energie an, welche den drei möglichen tetragonalen Verzerrungen längs der x, y, oder z-Achse entsprechen. In Cu(II)-dotiertem [Zn(H₂O)₆]SiF₆

erreicht die thermische Energie bei 90°K die Grössenordnung der Potentialbarrieren zwischen diesen drei Zuständen und bewirkt eine Dynamisierung der tetragonalen Verzerrungen. Das aufgrund dieser Vorstellungen vorausgesagte anisotrope Spektrum der erwähnten Verbindungen bei tieferen Temperaturen konnte kurz darauf experimentell bestätigt werden [101]. Später wurden auch für andere Cu(II)-Verbindungen temperaturabhängig isotrop-anisotrope Spektren gefunden und als Folge dynamischer Jahn-Teller-Effekte interpretiert.

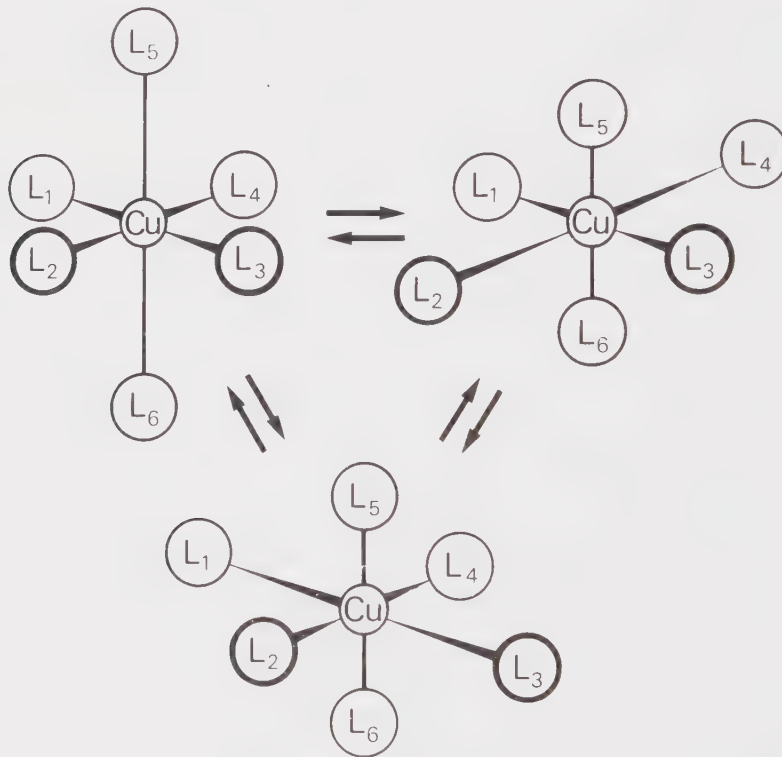


Fig.19 Dynamischer Jahn-Teller-Effekt (4+2)-tetragonal verzerrter Cu-L₆-Oktaeder

- b) Jedes einzelne Cu-L₆ Oktaeder ist entsprechend einem der drei erwähnten Potentialminima definiert tetragonal verzerrt. Eine statistische Verteilung dieser Verzerrungen innerhalb eines Kristalls führt im räumlichen Mittel zu einer regulär-oktaedrischen Konfiguration: "Statisch-statistischer" Jahn-Teller-Effekt.

Als Variante einer derartigen statistischen Verteilung wäre auch eine Art mikroskopischer Verzwilligung denkbar: Der Kristall setzt sich aus sehr kleinen Blöcken mit tetragonalen Symmetrie zusammen, wobei je eine gleiche Anzahl dieser Blöcke entsprechend einer der drei orthogonalen Orientierungen angeordnet ist. Aufgrund röntgenographischer Untersuchungen scheint diese Variante aber unwahrscheinlich, da eine derartige Anordnung von Blöcken tetragonalen Symmetrie zu einer Reflexverbreiterung oder sogar Reflexaufspaltung führen müsste, welche experimentell nicht bestätigt werden konnte [23].

Eine weitere Möglichkeit, isotrope Spektren von Cu(II)-Komplexen zu erklären, besteht in der Annahme von Polyedern mit tieferer Punktsymmetrie, welche durch freie Rotation eine oktaedrische Symmetrie erzeugen. Solche Effekte sollen in kubischen Hexammin- und Pentamminkomplexen auftreten ([102],[103]), welche als Chromophor das $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ -Kation enthalten. Für die in Tab.15 erwähnten, durch röntgenographische Methoden bestimmten Strukturen mit sechs identischen Cu-L-Abständen kann eine solche Deutung allerdings ausgeschlossen werden, da keinerlei Anzeichen von Ordnungs-Unordnungseffekten gefunden wurden. Hingegen würde eine röntgenographische Strukturbestimmung allein nur dann eine Unterscheidung zwischen dynamischem und "statisch-statistischem" Jahn-Teller-Effekt ermöglichen, wenn im letzteren Fall— ev. unter Erzeugung einer neuen, grösseren Elementarzelle — die einzelnen Cu-L₆-Polyeder kristallographisch ungleichwertige Positionen besetzen würden.

Dunitz und Orgel [104] sagten voraus, dass die Temperaturfaktoren von Atomen im Komplexen mit dynamischem Jahn-Teller-Effekt grösser als normal sein sollten. Diese Aussage trifft sinngemäss auch für einen "statisch-statistischen" Jahn-Teller-Effekt zu. Eine im Hinblick auf die genaue Untersuchung der Temperaturfaktoren durchgeführte Kristallstrukturbestimmung von $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ [23] ergab zwar keine eindeutig vergrösserten Absolutwerte, hingegen resultierte eine unübliche Orientierung der anisotropen Temperatur-ellipsoide des Stickstoffs bezüglich der Cu-N-Bindungsrichtung: Die längste Achse des Ellipsoids liegt in Richtung der Cu-N-Bindung (vgl. Fig.21,Ziff.3.3.1.), dies im Gegensatz zur normaler-

weise gefundenen Tatsache, dass die Amplituden senkrecht zur Bindungsachse die grössten Werte aufweisen. Analoge Verhältnisse liegen in der mit $K_2PbCu(NO_2)_6$ bei $295^\circ K$ isotypen Verbindung $Tl_2PbCu(NO_2)_6$ vor, deren Strukturbestimmung in allerneuester Zeit durchgeführt wurde [96].

Modellrechnungen [23] ergaben, dass diese Anisotropie der thermischen Schwingungen der Stickstoffatome einer statischen Verzerrung eines Drittels aller Cu-N-Bindungen von ca. $0.22 \text{ \AA}$ entsprechen könnte. Die kürzlich publizierten Resultate der Strukturbestimmung der mit $K_2PbCu(NO_2)_6$ isotypen Verbindung $K_2PbNi(NO_2)_6$ [105] unterstützen die angeführten Interpretationen der Temperatur-Ellipsoide. Da Ni^{2+} kein Jahn-Teller-Ion darstellt, ist auch keine dynamische oder "statisch-statistische" Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie zu erwarten. In Uebereinstimmung damit liegt die längste Achse des Schwingungsellipsoids des Stickstoffs in $K_2PbNi(NO_2)_6$ senkrecht zur Ni-N-Bindungsrichtung.

Einkristall-ESR Daten, Elektronenspektren und röntgenographische Untersuchungen der in Tab.15 zusammengefassten Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigen das Auftreten eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes (Fall a) [14], während keine Hinweise auf einen "statisch-statistischen" Effekt (Fall b) gefunden wurden. So ergibt z.B. $K_2PbCu(NO_2)_6$ bei Raumtemperatur ein isotropes ESR Spektrum [106], während als Folge der kürzeren Messzeit (10^{-14} - 10^{-15} sec) Elektronenspektren die momentan erniedrigte Symmetrie der einzelnen Polyeder nachweisen [91]. Bei tieferen Temperaturen jedoch bewirken weitreichende kooperative Wechselwirkungen zwischen Cu(II)-Oktaedern im Gitter ein Ausfrieren der dynamischen zu einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung, wie dies anhand eingehender ESR- und pulverröntgenographischer Untersuchungen vor allem von Reinen und Friebe1 gezeigt werden konnte (vgl.z.B.[107])

3.2.2. THERMOANALYTISCHER NACHWEIS VON JAHN-TELLER-PHASEN- UEBERGAENGEN

Ueber die Charakterisierung derartiger Phasenübergänge mit Hilfe thermoanalytischer Methoden liegen bis heute keine detaillierten Daten vor, obwohl die in den letzten Jahren erzielten apparativen Fortschritte in der quantitativen Bestimmung sehr kleiner Enthalpie-Differenzen solche Messungen aussichtsreich erscheinen lassen. Wir haben deshalb eine Arbeit zur Erfassung und quantitativen Beschreibung von Jahn-Teller-Phasenübergängen mit Differential-Thermoanalyse (DTA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt [108]. Dabei wurden u.a. perovskitähnliche Verbindungen mit Elpasolit-Struktur der allgemeinen Zusammensetzung $M_2^I[Pb,Cu](NO_2)_6$ mit $M^I=K,Rb,Cs$ und $Sr_2[Cu_xZn_{1-x},Te]O_6$ mit $x=0, 0.2, 0.4$ untersucht ^{a)}. Die DTA-Messungen erfolgten auf einem Mettler DTA-System 2000, DSC-Resultate wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer DSC-2 ermittelt. DTA-und DSC-Experimente lieferten weitgehend übereinstimmende Ergebnisse. Da quantitative ΔH -Bestimmungen aus DSC-Kurven im allgemeinen als zuverlässiger gelten, wird im folgenden auf die gleichzeitige Darstellung entsprechender DTA-Resultate verzichtet.

Experimentelle Bedingungen:

- Temperatur-Bereich : $-70^{\circ}C$ bis $+725^{\circ}C$
- Empfindlichkeit : 0.2 mcal/sec - 5.0 mcal/sec Vollausschlag
- Aufheizgeschwindigkeiten: $2.5^{\circ}C/min$ - $20^{\circ}C/min$
- Probenhalter : Verpresste Al- oder Au-Tiegel
- Probengewicht : 4 mg - 80 mg
- Referenzsubstanz : Leere Al- oder Au-Tiegel bei kleinen Einwaagen ($4\text{-}10 \text{ mg}$), Al_2O_3 bei grösseren Einwaagen
- Temperatur-Eichung : Phasenübergänge von K_2CrO_4 ($670.5^{\circ}C$), K_2SO_4 ($585.0^{\circ}C$), Schmelzpunkte von Sn ($231.9^{\circ}C$), In ($156.6^{\circ}C$), H_2O ($0.0^{\circ}C$)
- ΔH -Eichung : Schmelzenthalpie von In (6.80 cal/g)

^{a)} Die Verbindungen wurden uns in verdankenswerter Weise von Prof.D.Reinen, Universität Marburg, zur Verfügung gestellt.

Die Nitrokomplexe $M_2^I\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ mit $M^I=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ zeigen sehr scharfe und reversible DSC-Peaks, vgl. Fig.20. In Tab.16 sind diese Daten den Ergebnissen aus ESR- und pulverröntgenographischen Untersuchungen gegenübergestellt. Letztere wurden zwischen -30°C und $+700^\circ\text{C}$ auf einer Nonius-Delft Guinier-Lenne Hochtemperaturkamera durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Nitrokomplexen treten bei der Serie der $\text{Sr}_2[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}]_6\text{O}_{12}$ -Verbindungen breitere DSC-Peaks auf, welche zusätzlich durch Basislinien-Verschiebungen im Bereich der Phasenübergänge überlagert werden. Die entsprechenden Resultate sind in Tab.17 zusammengefasst.

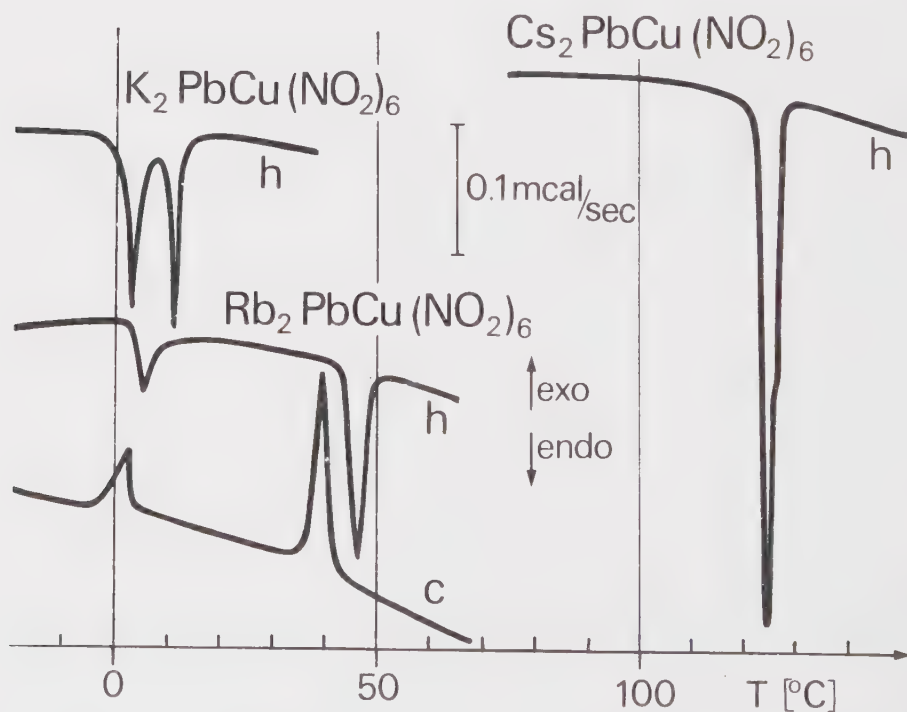


Fig.20

Nachweis von Phasenübergängen (statische Jahn-Teller-Verzerrung $\longleftrightarrow$ dynamische Jahn-Teller-Verzerrung) in $\text{Cu}(\text{II})$ -Nitrokomplexen mit DSC-Messungen. h: Aufheizkurve, c: Abkühlkurve.

M ^I	PEAK	T _A [°C] DSC	T _B [°C] DSC	PULVER- ROENTGENO- GRAPHIE	ESR [107], [109]	ΔH aus DSC [cal/g]	ΔH aus DSC [kcal/Mol]
K	Peak 1	h: 1.5	2.5	h: 7°C c: 0°C	0°C	0.20	0.12
		c: 0.5	0.0				
	Peak 2	h: 8.5	10.0		7°C	0.21	0.13
		c: 7.0	4.5				
Rb	Peak 1	h: 3.5	5.5	h: 40-45°C	4°C	0.07	0.05
		c: 3.5	2.0				
	Peak 2	h: 43.0	45.5		40°C	0.24	0.17
		c: 40.5	39.5				
Cs	h:	120.5	123.5	h: 120-125°C	8°C 28°C 113°C	0.44	0.36
	c:	115.5	113.0				

Tab.16

Vergleich der Resultate aus DSC-, Pulverröntgenographie- und ESR-Messungen von Phasenübergängen (statische Jahn-Teller-Verzerrung $\longleftrightarrow$ dynamische Jahn-Teller-Verzerrung) in Cu(II)-Nitrokomplexen M^IPbCu(NO₂)₆.

T_A: "Extrapolated Onset"-Temperatur, T_B: Peak-Temperatur, h: Aufheizkurve, c: Abkühlkurve.

Aus Tab.16 und Tab.17 ist ersichtlich, dass die mit dem Uebergang einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung in eine dynamische Verzerrung verbundenen, z.T. sehr geringen endothermen ΔH-Effekte mit DSC-Messungen bestimmt werden können, sofern der Phasenübergang innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls erfolgt. Auch die Reversibilität dieser Phänome kann eindeutig nachgewiesen werden.

Ordnet man bei den K- und Rb-Verbindungen der Nitrokomplexe beide Peaks einem Jahn-Teller-Phasenübergang zu, so liegen die addierten ΔH-Werte der Uebergänge im Bereich von 0.08 cal/g für Sr₂[Cu_{0.2}Zn_{0.8}Te]O₆ bis zu 0.44 cal/g für Cs₂PbCu(NO₂)₆. Die Streuung dieser Ergebnisse wird jedoch kleiner, wenn man die ΔH-Werte in Beziehung setzt zum prozentualen Cu-Gehalt der entsprechenden Verbindungen.

x	PEAK	T _A [°C] DSC	T _B [°C] DSC	Pulver- röntgeno- graphie	ΔH aus DSC [cal/g]	ΔH aus DSC [kcal/Mol]
0	h:	251	257	<u>a)</u>	ca.0.01	
	c:	255	247			
0.2	h:	525	531	510°C	0.08	0.04
	c:	538	530			
0.4	h:	587	597	590°C	0.34	0.16
	c:	600	587			

Tab.17 Vergleich der Resultate aus DSC- und Pulverröntgenographie-Messungen von Jahn-Teller-Phasenübergängen in Cu(II)-dotierten Telluraten $\text{Sr}_2[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}]_6\text{O}_6$. a): Das reine Wirtsgitter $\text{Sr}_2[\text{Zn,Te}]_6\text{O}_6$ zeigt einen Phasenübergang monoklin $\rightleftharpoons$ tetragonal bei 247°C [110]. T_A: "Extrapolated Onset"-Temperatur, T_B: Peak-Temperatur, h: Aufheizkurve, c: Abkühlkurve

Pro Gramm Cu resultieren folgende Enthalpiedifferenzen:

$\text{Sr}_2[\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Te}]_6\text{O}_6$	<u>2.92 cal/g Cu</u>
$\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	<u>3.50 cal/g Cu</u>
$\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	<u>4.03 cal/g Cu</u>
$\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	<u>5.60 cal/g Cu</u>
$\text{Sr}_2[\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Te}]_6\text{O}_6$	<u>6.20 cal/g Cu</u>

Umgerechnet auf ein Cu-Polyeder ergibt dies ΔH-Werte in der Grössenordnung von $3\cdot 7\cdot 10^{-22}$ cal oder $0.8\text{--}1.7\cdot 10^{-2}$ eV für die Dynamisierung eines einzelnen statisch verzerrten Oktaeders.

Aehnliche Werte für die Enthalpien von Jahn-Teller-Phasenübergängen ergaben auch vorläufige DSC-Messungen an einer Cu(II)-Verbindung mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination, welche vom verzerrten tetragonalen Normalspinell CuCr_2O_4 abgeleitet werden kann. In CuCr_2O_4 besitzt Cu(II) eine verzerrt-tetraedrische und Cr(III) eine oktaedrische Sauerstoffkoordination. Wir haben die Verbindung $\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Cr}_2\text{O}_4$ aus der Mischkristallreihe $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ thermo-

analytisch untersucht [111]^{*} und einen reversiblen, endothermen Phasenübergang bei ca. 242°C mit einem ΔH von ca. 1.30 cal/g festgestellt. Nach Arbeiten von Reinen [112] entspricht dieser Uebergang einem röntgenographisch charakterisierbaren diskontinuierlichen Phasenübergang von tetragonal nach kubisch. Da ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt bei Cu^{2+} in tetraedrischer im Gegensatz zu oktaedrischer Koordination nicht festgestellt werden kann, soll dieser Phasenübergang einem Wechsel von einer Anordnung mit ausgerichteten Vorzugsachsen der Verzerrung bei tieferer Temperatur zu einem Gitterverband mit statistisch über die drei kristallographischen a-Achsen verteilten Vorzugsachsen bei höherer Temperatur entsprechen [112]. Die entsprechenden ΔH -Werte der Jahn-Teller-Phasenübergänge sind hier mit 1.3 cal/g zwar deutlich höher als bei den Nitrokomplexen und Telluraten (0.1-0.4 cal/g, vgl. Tab.16 und Tab.17), aber die Enthalpiedifferenz pro Gramm Cu liegt mit 6.8 cal/g Cu in der gleichen Größenordnung (2.9-6.2 cal/g Cu bei den Nitrokomplexen und Telluraten).

Interessant sind auch die quantitativen Ergebnisse für die Jahn-Teller-Phasenübergänge in den Telluraten $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{TeO}_6$. Eine Erhöhung des Cu-Gehaltes um den Faktor zwei von $x=0.2$ auf $x=0.4$ ergibt eine Zunahme der entsprechenden ΔH -Werte um einen Faktor von ca. vier. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Grefer und Reinen [113], wonach man z.B. in der Mischkristallreihe $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_6$ aus Tieftemperatur-Ligandenfeldspektren auf eine zunehmende tetragonale Verzerrung der CuL_6 -Oktaeder mit steigendem x schliessen kann.

Eine noch stärkere exponentielle Zunahme der ΔH -Werte von Jahn-Teller-Phasenübergängen mit steigendem Gehalt x des "Jahn-Teller-Ions" ergibt sich in der Reihe der Spinelle des Typs $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$, in denen $(x-1)$ Mn-Atome pro Formeleinheit als Mn(III) in oktaedrischer Sauerstoffumgebung vorliegen (vgl. auch Ziff.4). Diese Verbindungen zeigen beim Aufheizen im Temperaturbereich zwischen ca. 300-1200°C eine Phasenumwandlung von tetragonal nach kubisch, die als Jahn-Teller-Phasenübergang interpretiert

* Die Substanz wurde uns in verdankenswerter Weise von Prof. D.Reinen, Universität Marburg, zur Verfügung gestellt.

werden kann [114]. Durch Holba et al [115] konnte ein nahezu linearer Anstieg der Umwandlungstemperatur mit dem Mn-Gehalt x nachgewiesen werden. Rechnet man die von diesen Autoren gemessenen ΔH -Werte der Phasenübergänge auf cal/g Mn(III) um, so erhält man eine stark exponentiell anwachsende Reihe von 1.4 cal/g Mn(III) in $\text{Mn}_{2.15}\text{Cr}_{0.85}\text{O}_4$ bis zu 41.0 cal/g Mn(III) in reinem Mn_3O_4 .

Bei den K- und Rb-Nitrokomplexen zeigen die DSC-Messungen in Uebereinstimmung mit ESR-Resultaten [107],[109] zwei eindeutig voneinander getrennte Phasenübergänge erster Ordnung. Aus Röntgenpulveraufnahmen ist bei diesen Verbindungen jedoch nur eine Phasenänderung ersichtlich; die thermoanalytische Untersuchungsmethode gestattet also eine empfindlichere Erfassung von Jahn-Teller-Phasenübergängen als röntgenographische Arbeiten. Die bei der höheren Temperatur auftretenden DSC-Peaks entsprechen dabei den durch Röntgenbeugung angezeigten Strukturveränderungen. Auf Grund einer anomalen Winkelabhängigkeit des ESR-Signals $\perp c$ in Einkristallspektren [116] wurde das Auftreten von zwei Uebergängen folgendermassen interpretiert: Beim Abkühlen von $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ oder $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ entsteht aus der kubischen Phase zunächst eine pseudotetragonale Struktur mit einem Achsenverhältnis $c/a < 1$, in der eine Art "zweidimensional-dynamischer" Jahn-Teller-Effekt vorliegt. Der dynamische Wechsel der tetragonalen Verzerrungsrichtung findet dabei ausschliesslich in der (001)-Ebene statt. Dies würde im zeitlichen Mittel einem tetragonal gestauchten $(2+4)\text{-CuN}_6$ -Oktaeder entsprechen, sofern $c/a < 1$ (vgl. Ziff. 3.3.). Bei einer weiteren Temperaturerniedrigung würde dann auch diese Dynamik ausfrieren. Die Anordnung der CuN_6 -Oktaeder in der dabei entstehenden Tieftemperatur-Struktur konnte bis jetzt vor allem infolge resultierender oder bereits bestehender Verzwilligungen noch nicht eindeutig bestimmt werden. Für $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ liefern DSC-Untersuchungen nur einen Phasenübergang erster Ordnung, während ESR-spektroskopisch auf Grund sehr geringer Änderungen der g-Werte auf zwei zusätzliche Uebergänge geschlossen werden kann.

Eine andere Möglichkeit der Interpretation der zwei aufeinanderfolgenden Phasenübergänge beim Abkühlen von $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ wird in einer neueren theoretischen Arbeit von Cowan u. Zuckermann [117]

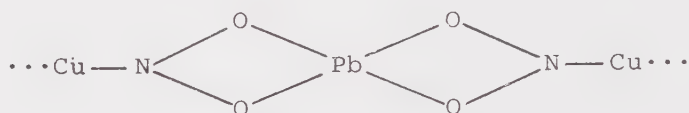
diskutiert: Der erste Uebergang (bei der höheren Temperatur) entspricht dem eigentlichen Ausfrieren des dynamischen Jahn-Teller-Effektes. Der zweite Uebergang wird als Folge einer "Destabilisierung des Gitters durch den anharmonischen Term dritter Ordnung und einer Restabilisierung durch den Term vierter Ordnung" gedeutet.

Die Frage des zweidimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effekts bedarf weiterer Abklärung. Eine Möglichkeit dazu wäre eine quantitative Erfassung des Einflusses der Kristallgrösse auf die DSC-Peaks. Beim Zerreiben der Kristalle von $K_2PbCu(NO_2)_6$ und $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ tritt bevorzugt eine Spaltung parallel zur (001)-Ebene auf [118]. Sofern sich beim Aufheizen zunächst ein zweidimensional-dynamischer Jahn-Teller-Effekt innerhalb der (001)-Ebene ausbildet, sollten Temperatur und ΔH -Werte des ersten Ueberganges (statisch $\rightarrow$ zweidimensional-dynamisch) auch durch eine drastische Verkleinerung der Kristallitgrösse nur wenig verändert werden. Hingegen ist eine ausgeprägte Teilchengrösse-Abhängigkeit des zweiten DSC-Peaks (zweidimensional-dynamisch $\longrightarrow$ dreidimensional-dynamisch) zu erwarten, da die Struktur senkrecht zu den (001) Ebenen der Kristallite durch das Zerreiben wesentlich gestört wird. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Wie in der folgenden Ziff.3.3. gezeigt wird, können durch die Annahme eines nur zweidimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effektes im Temperaturgebiet zwischen den beiden Phasenübergängen in $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ die experimentell ermittelten anisotropen Temperatur-ellipsoide in dieser Verbindung sinnvoll interpretiert werden. Diese Tatsache stützt die Hypothese der Ausbildung eines zweidimensional-dynamischen Effektes.

Bei einer umfassenden Untersuchung der Verbindungen des Typs $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$ mit $M^I=K,Rb,Cs$ und Tl und $M^{II}=Ca,Sr,Ba$ und Pb fällt auf, dass dynamische Jahn-Teller-Phänomene nur bei den Pb-haltigen Substanzen nachgewiesen werden konnten [107]. So besitzt z.B. bei Raumtemperatur von den Nitrokomplexen $K_2CaCu(NO_2)_6$, $K_2BaCu(NO_2)_6$ und $K_2PbCu(NO_2)_6$ nur die Pb-Verbindung eine kubische Elementarzelle als Folge eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes, während der Ca- und der Ba- Komplex tetragonale Elementarzellen mit einer (4+2)-verzerrten statischen Cu-Koordination aufweisen

[119],[120]. Diese Tatsache gibt zu vielerlei Spekulationen über die Rolle der Pb-Atome bei der Ausbildung kooperativer Jahn-Teller-Effekte Anlass. Reinen, Friebel u. Fretz [107] haben festgestellt, dass die Verbindungen mit Erdalkalien als M^{II} -Ionen kooperative Gitterverzerrungen mit $c/a > 1$ induzieren, während sich die Pb^{2+} -haltigen Substanzen mit $c/a < 1$ verzerren. Dieser Befund wird so gedeutet, dass das stark zu kovalenten Bindungen neigende Pb^{2+} -Ion die Cu^{2+} -Ionen entlang den Pb-O-Bindungsrichtungen, d.h. in Richtung der Kanten der Elementarzellen:



koppelt. Diese Kopplung wäre dann mitverantwortlich für die bevorzugte Ausbildung dynamischer Jahn-Teller-Effekte.

Hathaway u. Slade [121] postulieren, dass die höhere Polarisierbarkeit des Pb^{2+} -Ions im Vergleich zu Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} das kubische Gitter als Folge von Pb-O-Wechselwirkungen stabilisiert. In diesem Zusammenhang stellt das in Tab.15 erwähnte sehr seltene Mineral Murdochit $PbCu_6O_8$ ein interessantes Beispiel dar, da hier Cu(II) neben Pb(formal Pb^{4+}) in einer kubisch kristallisierenden Verbindung auftritt. Nach der 1955 durchgeführten Strukturbestimmung [98] liegt in $PbCu_6O_8$ eine rein oktaedrische $Cu-O_6$ -Koordination vor. Die Struktur wird als NaCl-Typ mit einer geordneten Verteilung von Metallionen und Leerstellen beschrieben, wobei sämtliche Cu-O- und Pb-O-Abstände 2.30 Å betragen sollen. Auf der Grundlage der von den Autoren verwendeten Raumgruppe und Lageparameter wäre bei einer leichten Abweichung der Sauerstofflagen von der angenommenen ideal dichtest gepackten Anordnung allerdings auch eine tetragonal gestauchte (2+4)-Cu-Koordination möglich [98]. Infolge der begrenzten Qualität der gemessenen Intensitätsdaten (ca. 95 Reflexe, $R=17\%$) wäre eine Neubestimmung der Kristallstruktur von $PbCu_6O_8$ sehr wertvoll. Eine vorgängige thermoanalytische Untersuchung der Substanz bei tieferen Temperaturen würde

bereits Hinweise auf die Existenz dynamischer Jahn-Teller-Phänomene erlauben. In einer neueren, vorwiegend analytischen und spektroskopischen Arbeit über Murdochit [122] wurde die Stöchiometrie verschiedener Proben des Minerals als $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_{6+x}(\text{O},\text{Cl},\text{Br})_8$ bestimmt. Die kubische Elementarzelle mit einer a-Achse von $9.22 \text{ \AA}$ konnte dabei bestätigt werden, doch liegen keine neuere Angaben zur Struktur vor.

3.3. (2+4)-TETRAGONAL GESTAUCHTE OKTAEDRISCHE Cu(II)-KOORDINATION

3.3.1. UEBERSICHT

Die Aufhebung der Bahnentartung des 2E_g -Grundzustandes (Symmetrie O_h) von Cu(II)-Verbindungen als Folge des Jahn-Teller-Effektes kann prinzipiell sowohl durch eine Weitung als auch durch eine Stauchung des Koordinationsoktaeders in Richtung einer der vierzähligen Achsen erfolgen (vgl. z.B. [12]). In beiden Fällen wird eine Aufspaltung der entarteten d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale bewirkt. Auf der Grundlage der Kristallfeldtheorie sagten Liehr und Ballhausen [42] für die stark ionische CuF_6^{4-} -Gruppe eine höhere Stabilität der (2+4)-tetragonal gestauchten Anordnung voraus. Eine spätere MO-Behandlung von Ballhausen und Johansen [43] hingegen ergab zwar eine Differenz zwischen den kurzen und den längeren Cu-F-Bindungen von ca. $0.20 \text{ \AA}$, doch konnte keine Aussage mehr gemacht werden über die Richtung der Verzerrung. Diese scheint sehr stark vom Ausmass der kovalenten Bindungsanteile abzuhängen [123].

Während experimentell in der Mehrzahl der Fälle (4+2)-elongierte Oktaeder gefunden wurden, ist die Literatur über (2+4)-gestaucht oktaedrische Cu(II)-Koordination recht kontrovers. Tab.18 gibt eine Uebersicht über die bis heute postulierten (2+4)-gestauchten CuX_6 -Oktaeder.

Aus Tab.18 ist zu ersehen, dass die Cu(II)-Koordination in den Fluorocupraten $KCuF_3$, K_2CuF_4 und Ba_2CuF_6 ursprünglich als (2+4)-tetragonal gestaucht bestimmt wurde. Die Ergebnisse dieser Strukturbestimmungen mussten jedoch später aufgrund von drei voneinander unabhängigen Arbeiten revidiert werden. Es konnten Ueberstrukturreflexe nachgewiesen werden, welche bei den ersten Untersuchungen nicht berücksichtigt worden waren, und es resultierten normale (4+2)-tetragonal elongierte Cu(II)-Oktaeder. Die Verbindung Bis(diäthylentriammin)Cu(II)-Nitrat stellt insofern einen Sonderfall dar, als darin das Molekül $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2NH_2$ als tridentater Ligand auftritt, wobei die drei koordinierenden Atome nicht äquivalent sind (primäre resp. sekundäre N-Atome). Zudem

kann hier die Cu-Koordination stark durch die sterischen Erfordernisse der Chelatliganden mitbestimmt werden. Aehnliche Verhältnisse liegen auch im Chelatkomplex Diaquobis(methoxyacetato)-Cu(II) vor. Das basische Quecksilber-Kupfer-Nitrat $\text{HgCu}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soll nach Kamenar [31] ebenfalls (2+4)-gestauchte CuO_6 -Oktaeder enthalten. Die Struktur wurde jedoch nur bis zu einem R-Wert von 11% verfeinert, und die resultierenden grossen Standardabweichungen der Cu-O-Bindungslängen gestatten keine eindeutige Beschreibung der Cu-Polyeder. Eine Neubestimmung dieser Struktur ist geplant.

In Tab.18 nicht aufgeführt sind Verbindungen mit (2+4)-gestauchten CuX_2Y_4 -Polyedern, in denen die koordinierenden Atome der Liganden X und Y verschiedenartig sind: So ergibt z.B. die Kristallstrukturbestimmung von $\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ (kubisch, Struktur bestimmt aus 22 Reflexen, $R=10\%$) oktaedrische Koordination jedes Cu-Atoms mit 4Br und 2 NH_3 [135]. Die Atomabstände betragen Cu- NH_3 2.03(2x) und Cu-Br 2.88(4x), und die Cu-Koordination kann auch bei Berücksichtigung der verschiedenen Atomradien als (2+4)-gestaucht beschrieben werden.

VERBINDUNG	LIT.	STRUKTURBESTIMMUNG	Cu-X ABSTAEENDE ($\text{\AA}$)	BEMERKUNGEN
KCuF_3	Edwards u. Peacock, 1959 [124]	Pulver, 14 Reflexe	Cu-F : 1.96 (2x) 2.07 (4x)	-Neubestimmung durch Okazaki u. Suemune, 1961 [125], Ueberstrukturreflexe: (4+2)-elongierte Oktaeder
K_2CuF_4	Knox, 1959 [126]	Einkrist., Film- daten, 46 Refl. R=10.7%	Cu-F : 1.95 (2x) 2.08 (4x)	-Neubestimmung durch Haegele u. Babel, 1974 [127], Ueber- strukturreflexe: (4+2)-elon- gierte Oktaeder, Cu-F: 1.92 $\text{\AA}$ (4x), 2.22 $\text{\AA}$ (2x) -Bestätigung durch ESR- u. Ligandenfeldspektren: (4+2)-elongiert [128]
Ba_2CuF_6	von Schnering, 1967 [129]	Einkrist., Film- daten, ca. 170 Refl., R=6.4%	Cu-F : 1.85 (2x) 2.08 (4x)	-Neubestimmung durch von Schnering, 1973 [130], Ueberstrukturreflexe: (4+2)-elongierte Oktaeder, Cu-F: 1.862 $\text{\AA}$ (2x), 1.867 $\text{\AA}$ (2x) 2.320 $\text{\AA}$ (2x) -Bestätigung durch ESR- u. Ligandenfeldspektren: (4+2)-elongiert [128]
$\text{HgCu}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kamenar, 1969 [131]	Einkrist., Film- daten, ca. 530 Refl., R=10.9%	Cu-O : 2.02 (2x) 2.14 (2x) 2.15 (2x)	-Sehr grosse Standardabweichungen: $\sigma_{\text{Cu-O}} = 0.04 \text{ \AA}$. Neubestimmung geplant.

Tab.18 Zusammenfassung experimenteller Daten zu Kristallstrukturbestimmungen von Cu(II)-Verbindungen mit (2+4)-tetragonal gestauchten Oktaedern.

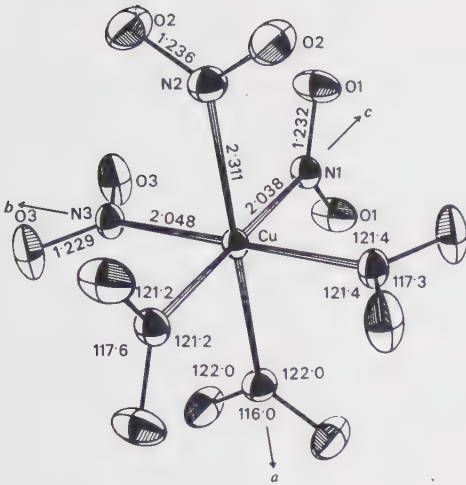
VERBINDUNG	LIT.	STRUKTURBESTIMMUNG	Cu-X ABSTAEENDE ($\text{\AA}$)	BEMERKUNGEN
$\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295°K	Takagi et al, 1975 [132]	Einkrist., Diffrak- tometer, ca. 1430 Refl., $R=6.2\%$	Cu-N : 2.063(2x) 2.166(2x) 2.176(2x)	Erklärung des (2+4)-gestauch- ten Oktaeders durch 2-dimen- sional-dynamischen Jahn-Teiler- Effekt möglich (vgl. Text)
$\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Paratacamit	Fleet, 1975 [99]	Einkrist., Diffrak- tometer, ca. 1030 Refl., $R=1.9\%$, "Substruktur" ohne Unordnung; $R=1.9\%$, "Substruktur" mit Unordnung; $R=6.0\%$ mit Berücksichti- gung der "Ueber- struktur"	3/16 der Cu- Atome: Cu-O : 1.93(2x) 2.19(2x) 2.20(2x)	Nur teilweise Uebereinstimmung mit eigenen Messungen (vgl. Ziff.3.3.2.)
Bis(diäthylen- triammin)- Cu(II)-Nitrat "Cu(dien) $_2(\text{NO}_3)_2$ "	Stephens, 1969 [133]	Einkrist., Film- daten, geschätzte Intensitäten, ca. 1330 Refl., $R=8.7\%$	Cu-N : 2.002(2x) 2.170(2x) 2.236(2x)	Einfluss des tridentaten Chelatliganden auf die Cu(II)- Koordination?
Cu(methoxy- acetat) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Prout et al, 1968 [134]	Einkrist., Film- daten, geschätzte Intensitäten, ca. 720 Refl., $R=11.5\%$	Cu-O : 1.93(2x) 2.13(2x) 2.16(2x)	Einfluss des bidentaten Chelatliganden auf die Cu(II)- Koordination?

Tab. 18

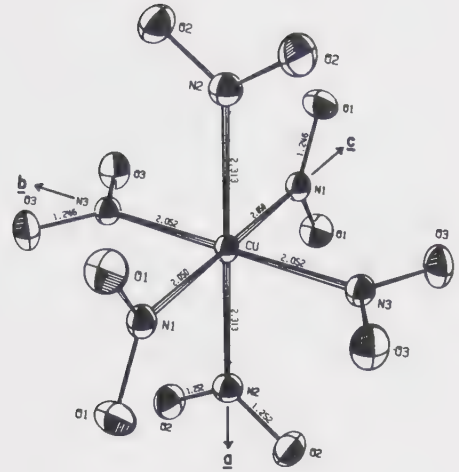
(Fortsetzung) Zusammenfassung experimenteller Daten zu Kristallstrukturbestimmungen
von Cu(II)-Verbindungen mit (2+4)-tetragonal gestauchten Oktaedern.

Sehr interessant sind die Ergebnisse der kürzlich von Takagi et al [132] durchgeführten Strukturbestimmung von $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei Raumtemperatur. Wie bereits in Ziff.3.2. gezeigt wurde, handelt es sich hier um eine Verbindung, welche oberhalb ca. 44°C einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt aufweist. Beim Abkühlen entsteht aus dieser kubischen Phase unterhalb ca. 40°C zunächst eine pseudotetragonale Struktur, welche einen 2-dimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effekt zeigt und bis ca. 3°C stabil ist. Unterhalb dieser Temperatur friert auch diese Dynamik ein, es bildet sich ein statischer Jahn-Teller-Effekt aus. Die Strukturbestimmung von Takagi et al erfolgte bei 295°K , also im Temperaturbereich, in welchem die pseudotetragonale Struktur mit $a=10.83$, $b=10.82$ und $c=10.61 \text{ \AA}$ vorliegt. Da das Achsenverhältnis $c/a < 1$ ist und die 2-dimensionale Dynamik ausschliesslich in der (001)-Ebene erfolgt, [116] ergibt sich im zeitlichen Mittel ein (2+4)-tetragonal gestauchtes Cu-N-Oktaeder. Das von den Autoren der Strukturbestimmung von $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ "erstmal bei einem CuX_6 -Oktaeder mit sechs äquivalenten Liganden X gefunden (2+4)-tetragonal gestauchte Polyeder" ([132]) lässt sich also auch als die Folge eines 2-dimensional dynamischen Jahn-Teller-Effektes erklären.

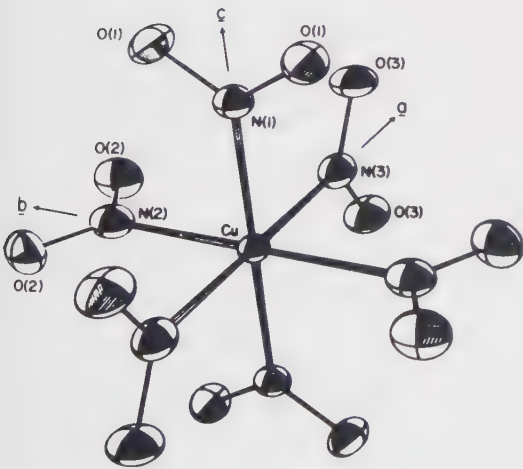
Diese Interpretation kann durch eine qualitative Analyse der ermittelten anisotropen Temperaturellipsoide gestützt werden. Da eine Strukturbestimmung aus Röntgendaten stets die über ein sehr langes Zeitintervall gemittelte Struktur ergibt, führt ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt zu einer Verlängerung der resultierenden Temperaturellipsoide in der Cu-X-Bindungsrichtung, vgl. Ziff.3.2.1. In Fig.21 sind die ORTEP-Zeichnungen der Strukturen von $\text{K}_2\text{BaCu}(\text{NO}_2)_6$ [119], $\text{K}_2\text{CaCu}(\text{NO}_2)_6$ [120], $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ [132] und $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ [23] zusammengefasst.



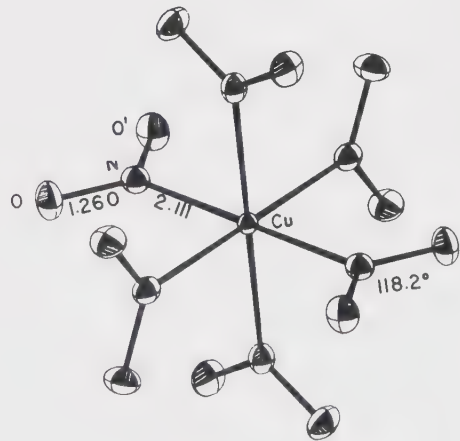
a) $\text{K}_2\text{BaCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295°K .
Statisch (4+2)-elongierte
Cu-Koordination. Takagi et
al, 1975 [119].



b) $\text{K}_2\text{CaCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295°K . Sta-
tisch (4+2)-elongierte Cu-Ko-
ordination. Takagi et al,
1974 [120].



c) $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295°K .
Statisch (2+4)-gestauchte
Cu-Koordination, resp.
2-dim-dynamischer Jahn-
Teller-Effekt (vgl. Text)
Takagi et al, 1975 [132].



d) $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295°K . Un-
verzerrt oktaedrische Cu-Ko-
ordination, resp. 3-dim-dy-
namischer Jahn-Teller-Effekt
(vgl. Text)
Cullen u. Lingafelter, 1971
[23].

Fig.21 Einfluss dynamischer Jahn-Teller-Effekte auf die aus Rönt-
genbeugungsdaten bestimmten anisotropen Temperaturellip-
soide von Verbindungen des Typs $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}](\text{NO}_2)_6$ mit
 $\text{M}^{\text{I}}=\text{K}, \text{Rb}$ und $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}$

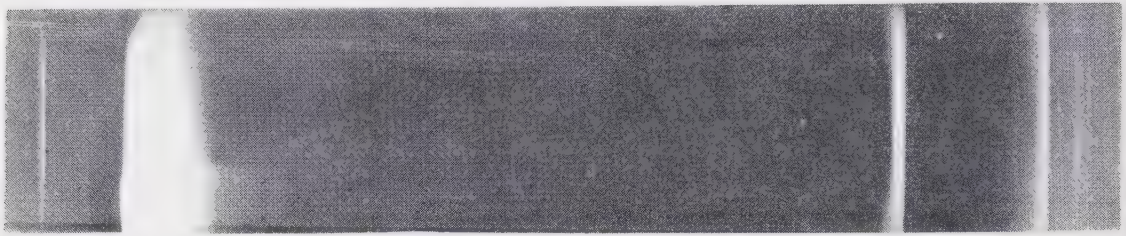
In den Verbindungen $K_2BaCu(NO_2)_6$ und $K_2CaCu(NO_2)_6$, welche normale statisch (4+2)-elongierte CuN_6 -Oktaeder besitzen, liegt die längste Achse der anisotropen Schwingungsellipsoide aller N-Atome senkrecht zur Cu-N-Bindungsrichtung, vgl. Fig.21a) und 21b). Dies entspricht den üblicherweise vorgefundenen Resultaten. Die N-Atome in der (001)-Ebene in $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ hingegen weisen eine eindeutige Verlängerung der Temperaturellipsoide parallel zur Cu-N-Bindungsrichtung auf, während die beiden N-Atome auf der c-Achse keine Anomalität des Schwingungsverhaltens zeigen, vgl. Fig.21c). Diese Ergebnisse stützen die Annahme eines zweidimensional-dynamischen Jahn-Teller-Effektes in der (001)-Ebene von $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ bei $295^\circ K$. In $K_2PbCu(NO_2)_6$ schliesslich sind die Temperaturellipsoide aller N-Atome in Uebereinstimmung mit dem Postulat eines dreidimensional-dynamischen Effektes bei $295^\circ K$ parallel zur Cu-N-Bindungsrichtung verlängert, vgl. Fig.21d).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bis heute kein eindeutiger Nachweis eines (2+4)-gestauchten $Cu(II)$ -Koordinations-oktaeders mit 6 annähernd äquivalenten Liganden gelungen ist, sofern man diejenigen Fälle ausschliesst, in denen sterische Wechselwirkungen zwischen Liganden oder spezielle räumliche Erfordernisse eines Chelatliganden eine bestimmte Stereochemie erzwingen können.

3.3.2. ZUR FRAGE DER Cu(II)-KOORDINATION IN PARATACAMIT, γ -Cu₂(OH)₃Cl.

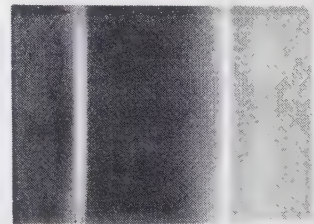
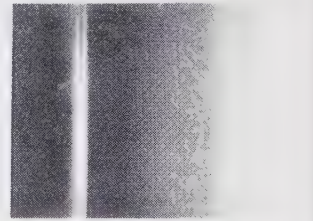
Unter den in Tab.18 aufgeführten Verbindungen, in denen die Existenz von (2+4)-tetragonal gestauchten Cu-O₆-Oktaedern postuliert wurde, befindet sich auch das Mineral Paratacamit, γ -Cu₂(OH)₃Cl. Die Verbindung Cu₂(OH)₃Cl tritt nach Oswald u. Feitknecht [136] in drei polymorphen Modifikationen auf: α -Cu₂(OH)₃Cl(monoklin, Botallackit), γ -Cu₂(OH)₃Cl(hexagonal-rhomboedrisch, Paratacamit) und δ -Cu₂(OH)₃Cl(orthorhombisch, Atacamit). Die von Frondel [137] ursprünglich bestimmte rhomboedrische Elementarzelle des Paratacamit kann durch die hexagonalen Achsen $a=13.68 \text{ \AA}$ und $c=13.98 \text{ \AA}$ beschrieben werden, wobei eine ausgeprägte Pseudozelle mit $a'=a/2$ beobachtet wurde. Diese hexagonal-rhomboedrische Zelle diente als Grundlage einer kürzlich von Fleet durchgeführten Kristallstrukturbestimmung von Paratacamit [99], wobei als wichtigstes Resultat im Zusammenhang mit der Frage der Cu(II)-Koordination die Existenz von (2+4)-gestauchten sowie unverzerrt-oktaedrischen Cu-O₆-Polyedern ermittelt wurde. Eine genauere Analyse der Röntgen-Pulverdiagramme von natürlichen und synthetischen Paratacamit-Proben zeigt jedoch, dass mehrere eindeutig feststellbare Linienaufspaltungen mit Hilfe der hexagonalen Indizierung nicht befriedigend erklärt werden können. In Fig.22 sind vergrösserte Ausschnitte aus dem Röntgen-Pulverdiagramm einer hydrothermal synthetisierten Paratacamit-Probe wiedergegeben. Sie enthalten die ersten Reflexe der Substanz bis zu einem d-Wert von ca. $3.30 \text{ \AA}$. Aus dieser Abbildung ist klar zu ersehen, dass die erste, sehr intensive Linie, welche mit der hexagonalen Zelle nur als 021-Reflex indiziert werden kann, in ein Dublett aufgespalten ist. Eine ähnliche Verdoppelung ist bei der Linie zu beobachten, die dem hexagonalen 202 Reflex entspricht. Diese Verdoppelung könnte allenfalls mit dem Auftreten des 120 Reflexes (hexagonal) erklärt werden, doch widerspricht diese Indizierung der Bedingung $-h+k+l=3n$, die für rhomboedrische Elementarzellen erfüllt sein muss. Schliesslich tritt auch noch der hexagonal als 401 zu indizierende Reflex bei einem d-Wert von ca. $2.89 \text{ \AA}$ als eindeutiges Dublett auf (vgl. Tab.19), welches mit der von Frondel gewählten Zelle nicht erklärt werden kann.

Alle erwähnten Dublett-Reflexe werden auch in den Pulverdiagrammen von natürlichem Paratacamit beobachtet.



Nullstrahl

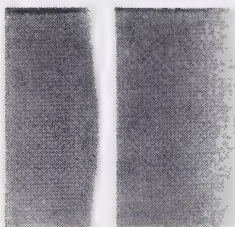
a) Dublett-Aufspaltung der
(hexagonalen) Reflexe 021 und 202



d:

Monokl. Indizes
Hexag. Indizes

5.497 5.437 4.550 4.5
201 110 111 202
021 202



d: 5.497 5.437 4.550 4.502

b) Dublett-Aufspaltung
des (hexagonalen)
Reflexes 401

Monokl. Indizes
Hexag. Indizes

2.897 2.888
221 401
401

Fig.22

Ausschnitte aus dem Röntgen-Pulverdiagramm von
Paratacamit, Guinier-deWolff Kamera, Johansson-
Monochromator, $\text{CuK}\alpha_1$

Oswald u. Guenter, [138]:				ASTM 23-947:		ASTM 19-389:		ASTM 19-390:	
I	d	hkl _{monokl.}	hkl _{hex.}	d	hkl _{hex.}	d	hkl _{hex.}	d	hkl _{hex.}
63	<u>5.497</u>	20 $\bar{1}$	}---021	}5.44	021	}5.46	021	}5.45	021
100	<u>5.437</u>	110							
18	4.688	001	003	4.69	003	4.67	003	4.70	003
1	<u>4.550</u>	11 $\bar{1}$	}---202(120)	}4.54	202	}4.50	202	}4.55	202
1	<u>4.502</u>	200							
	—	—	—	—	—	4.25	211	—	—
	—	—	—	—	—	3.79	122	—	—
13	3.412	020/31 $\bar{1}$	220	3.41	220	3.41	220	3.41	220
	—	—	—	—	—	3.32	—	—	—
1	3.186	120	131	—	—	3.20	131	—	—
1	3.037	20 $\bar{2}$	}---033/024	}3.01	033	}3.00	024/033	}3.01	024/303
1	3.012	111							
3	2.976	12 $\bar{1}$	312						
30	<u>2.897</u>	22 $\bar{1}$	}---401	}2.892	401	}2.888	401	}2.90	401
26	<u>2.888</u>	40 $\bar{1}$							
51	2.775	31 $\bar{2}$	}---214/223	}2.777	214	}2.750	214/223	}2.77 _d	042
54	2.758	021							
53	2.743	40 $\bar{2}$ /310	015	2.743	015				
16	2.718	220	042	2.718	042			2.74 _d	015
16	<u>2.342</u>	002	006/051	2.343	006	2.335	006/051	2.34	051/006
77	2.269	22 $\bar{2}$	}404/413	}2.270	330/404	}2.258	404/143	}2.27	404/143
29	2.246	400							
			330/502	2.245	502			2.25	502
1	2.213	51 $\bar{2}$	}241/116	}2.206	241	}2.203		}2.22	116
6	2.204	130/42 $\bar{1}$							
3	2.101	23 $\bar{1}$	315/511	—	—	—	—	—	—
6	2.052	40 $\bar{3}$	333	2.052	333	}2.028		}2.05	333
12	2.030	221	152/045	2.030	152				
1	1.972	60 $\bar{2}$ /331	600/107	—	—	—	—	—	—

Tab.19 Indizierung der Röntgenpulverdiagramme von Paratacamit,
 γ -Cu₂(OH)₃Cl. Unterstrichene d-Werte von Dublett-Reflexen
sind nur mit der monoklinen Zelle indizierbar, vgl. Text

Aufgrund dieser Tatsachen haben Oswald u. Guenter [138] mit Hilfe von Einkristallaufnahmen festgestellt, dass die hexagonale Zelle des Paratacamits so deformiert ist, dass ein Winkel zwischen der hexagonalen Schicht und der c-Achse von mehr als 90° entsteht. Diese Deformation wird durch die Wahl einer neuen, monoklinen Zelle mit $a=11.83 \text{ \AA}$, $b=6.822 \text{ \AA}$, $c=6.166 \text{ \AA}$ und $\beta=130.62^\circ$ beschrieben. Mit Hilfe dieser neuen Zelle konnten nun alle Reflexe des Pulverdiagrammes indiziert werden. In Tab.19 werden die experimentell ermittelten d-Werte von Paratacamit aus voneinander unabhängig durchgeführten Untersuchungen mit den entsprechenden monoklinen und hexagonalen Indizierungen zusammengestellt und verglichen. Dabei sind die d-Werte der Dublett-Reflexe unterstrichen, welche nur durch die neue monokline Zelle erklärt werden können.

Eine hartnäckige Verzwillingung sowohl natürlicher wie synthetischer Kristalle von Paratacamit hatte bisher eine Strukturbestimmung verhindert [136]. Aus einer hydrothermal synthetisierten Paratacamit-Probe konnte nun aber ein einzelnes unverzwillingtes Plättchen isoliert werden [138], welches zur Vermessung der Einkristallreflexintensitäten auf dem Vierkreis-Diffraktometer geeignet erschien. Da sich im Verlaufe der anschliessenden Strukturbestimmung unerwartete Schwierigkeiten ergaben - vor allem auch im Zusammenhang mit Absorptionskorrekturen - wurden total drei voneinander unabhängige Datensätze des gleichen Kristalls unter verschiedenen Messbedingungen gesammelt (vgl. Tab.3, Ziff.2). Aufgrund der systematischen Auslöschungen $h0\ell$ nur mit $h=2n$ und $0k0$ nur mit $k=2n$ wurde für die Strukturbestimmung die monokline, zentrische Raumgruppe $P2_1/a$ gewählt. Ursprünglich war angenommen worden, dass zusätzlich die Pseudo-Auslöschung $0k\ell$ nur mit $k=2n$ erfüllt sei [139], doch konnte anhand von 4-Kreis-Diffraktometermessungen eindeutig nachgewiesen werden, dass einzelne $0k\ell$ -Reflexe wie $015, 016, 035, 051$ und 054 z.T. mit Intensitäten $I > 10 \sigma(I)$ auftreten und damit diese Auslöschungsbedingung eindeutig verletzen. Im Vergleich dazu wiesen sämtliche effektiv ausgelöschten Reflexe $h0\ell$ mit $h=2n+1$ und $0k0$ mit $k=2n+1$ Intensitäten $I \leq 3 \sigma(I)$ auf.

Der lineare Absorptionskoeffizient μ von $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ für $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung beträgt 123.4 cm^{-1} . Infolge der ausgeprägt anisotropen

Kristallform des vermessenen Plättchens kam einer exakten Korrektur der Reflexintensitäten für Absorptionseffekte erhöhte Bedeutung zu. Da vor allem im dritten Datensatz eine sehr grosse Anzahl äquivalenter Reflexe vermessen worden war (sämtliche Reflexe wurden als hkl , $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, $h\bar{k}l$ und $\bar{h}k\bar{l}$ registriert), stellt der R-Wert der Uebereinstimmung von Intensitäten äquivalenter Reflexe ein gutes Mass für die Zuverlässigkeit der durchgeführten Absorptionskorrektur dar. Aufgrund von Einkristall-Filmaufnahmen und der Orientierung des Kriställchens auf dem 4-Kreis-Diffraktometer konnte die Plättchen-ebene eindeutig als $\bar{1}10$ resp. $1\bar{1}0$ indiziert werden. Die beste Ueber-einstimmung der Intensitäten äquivalenter Reflexe ergab sich, wenn zusätzlich die Ebenen 210 , $\bar{2}\bar{1}0$, $\bar{8}27$ und $34\bar{4}$ als begrenzende Flächen verwendet wurden. Der R-Wert $R = |I_1 - \bar{I}| / \Sigma \bar{I}$ sank dabei von 10.4% ohne Absorptionskorrektur auf 2.0% mit Absorptionskorrektur. Die resul-tierenden Korrekturfaktoren der einzelnen Reflexintensitäten lagen im Bereich von 1.27 bis 2.51.

Die Lagen der Schweratome Kupfer und Chlor konnten aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet werden, der ent-sprechende R-Wert der Strukturfaktoren lag bei ca. 20%. Mit Hilfe von anschliessenden Differenz-Fouriersynthesen wurden auch die Lageparameter der Sauerstoffatome ermittelt, der R-Wert unter aus-schliesslicher Verwendung isotroper Temperaturfaktoren sank dabei auf ca. 9.5%. Bei der Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten, auf die später eingegangen wird. Zunächst soll das aus der Strukturbe-stimmung resultierende Modell kurz diskutiert werden.

Aufgrund sehr weitgehender Ähnlichkeiten der Röntgen-Pulver-diagramme und Gitterdimensionen von $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ mit der entspre-chenden Kobaltverbindung $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ schloss deWolff [140] auf eine enge Verwandtschaft der beiden Strukturen. Die in Tab.19 und Fig.22 dargestellte Verdoppelung einzelner Pulverreflexe in $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, welche zur Wahl einer neuen, monoklinen Elementarzelle führt, kann nach deWolff [141] in $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ allerdings nicht beobachtet werden. Dies führt zur Annahme, dass die Abweichung der Paratacamit-Struktur von der rhomboedrischen Symmetrie vor allem als Folge der bei Cu(II) im Gegensatz zu Co(II) starken Jahn-Teller-Verzerrung von Cu(II) -

Koordinationspolyedern erklärt werden kann.

In Fig.23 ist eine Teilprojektion der ermittelten Struktur von Paratacamit längs der monoklinen b-Achse dargestellt.

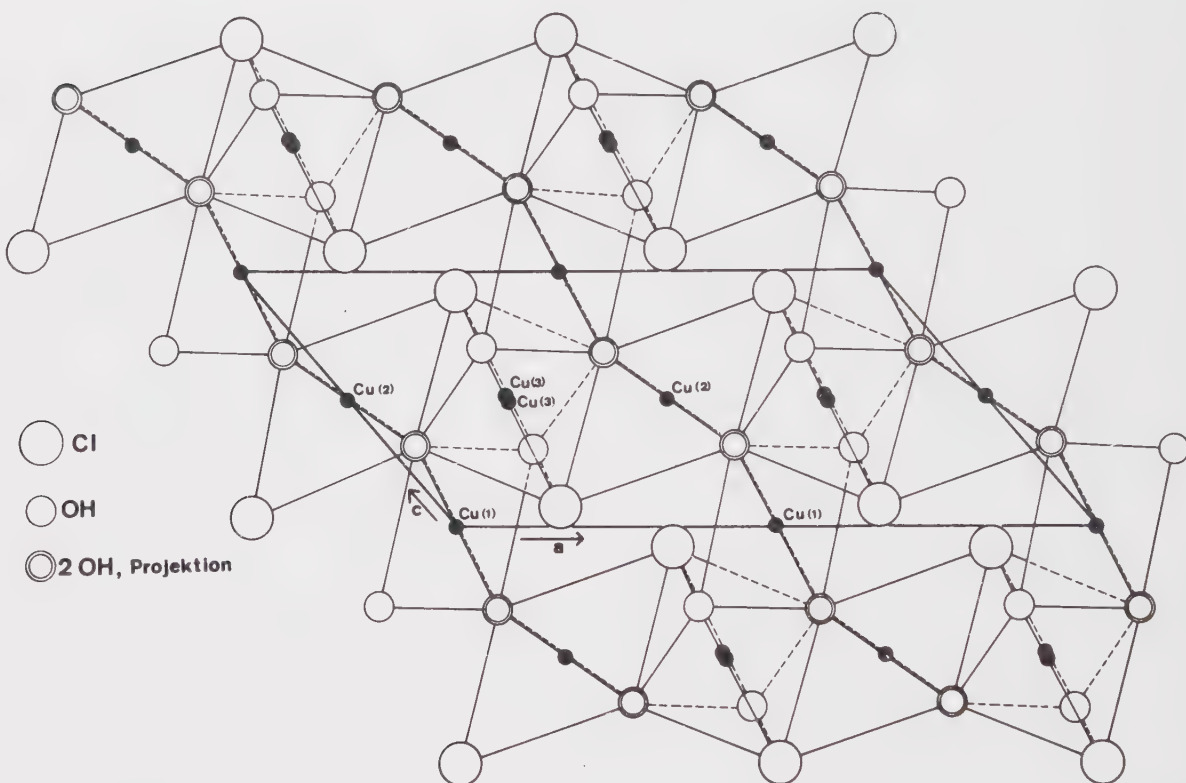


Fig.23 Teilprojektion der Struktur von Paratacamit, $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, längs der monoklinen b-Achse.

Ein Vergleich der in Fig.23 wiedergegebenen Struktur von Paratacamit $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ mit der Struktur von $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [140] zeigt, dass in beiden Verbindungen tatsächlich das gleiche Verknüpfungsschema der Cu- resp. Co- Koordinationspolyeder vorliegt; je 1/4 aller Metallatome Me bilden $\text{Me}(\text{OH})_6$ -Oktaeder, während die Koordination der restlichen 3/4 der Metallatome durch die Formel $\text{Me}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ beschrieben werden kann. Dies steht auch in Uebereinstimmung mit der von Fleet [99] in der rhomboedrischen Raumgruppe $\bar{R}3$ durchgeführten Strukturbestimmung von Paratacamit.

Differenzen zwischen der von Fleet postulierten Struktur und unseren Daten ergeben sich jedoch vor allem bei der Beschreibung der $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Polyeder. Während Fleet für 1/16 aller Cu-Atome ein unverzerrt oktaedrisches und für 3/16 aller Cu-Atome ein (2+4)-tetragonal gestauchtes $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Koordinationspolyeder ermittelte, ergibt sich aus unserer Strukturbestimmung für alle Cu-Atome der $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Polyeder (=1/4 aller Cu-Atome) die gleiche Art der Koordination. Diese könnte als ein (2+2+2)-verzerrtes Oktaeder mit Cu-O-Abständen von ca. $2 \times 2.03 \text{ \AA}$, $2 \times 2.12 \text{ \AA}$ und $2 \times 2.19 \text{ \AA}$ beschrieben werden.

Bei der Verfeinerung dieser Strukturdaten mit Hilfe von anisotropen Temperaturfaktoren ergaben sich nun jedoch die eingangs erwähnten Schwierigkeiten. Es zeigte sich, dass entgegen der üblicherweise bei Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen gemachten Beobachtung nicht nur Temperaturfaktoren, Skalenfaktoren und Extinktionskoeffizienten, sondern auch die Lageparameter der Atome Cu, Cl und O eine gewisse Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen der Verfeinerung (z.B. isotrop oder anisotrop, mit oder ohne Extinktionskorrektur, mit oder ohne Berücksichtigung nicht beobachteter Reflexe usw.) aufweisen. Dies äussert sich vor allem darin, dass je nach der Art der Strukturverfeinerung das $\text{Cu}(1)(\text{OH})_6$ -Polyeder als (2+2+2)-orthorhombisch verzerrtes oder als (2+4)-tetragonal gestauchtes Oktaeder beschrieben werden muss. Im Gegensatz dazu zeigen die übrigen Cu-Koordinationspolyeder keine besondere Abhängigkeit von den Parametern der Verfeinerung: Alle Rechnungen ergeben für Cu(2) ein (4+2)-elongiertes Koordinationsoktaeder mit 4 OH in den äquatorialen und 2 Cl in den axialen Positionen, und für Cu(3) resultiert ein (4+1+1)-verzerrtes Polyeder, wobei wiederum zwei Cl-Atome die axialen Positionen besetzen. Zusätzlich treten bei einigen Rechnungen negative anisotrope Temperaturfaktoren für Cu(3) oder O(3) auf, obwohl bei der Datenreduktion eine möglichst exakte Korrektur der Intensitäten für Absorption aufgrund der Morphologie des vermessenen Kriställchens durchgeführt worden war.

Eine genauere Analyse der Differenzen der Strukturfaktoren F_{OBS} und F_{CALC} zeigt, dass in allen Verfeinerungen vor allem die

Uebereinstimmung bei den sehr schwachen, als nicht beobachtet klassierten Reflexen schlecht ist: Für eine grosse Anzahl nicht beobachteter Reflexe resultiert ein zu grosser Betrag des berechneten Strukturfaktors F_{CALC} .

In den folgenden Tab.20a und Tab.20b sind die variierten Parameter für 13 verschiedene Strukturverfeinerungen von Paratacamit sowie die jeweils resultierenden Bindungsabstände in den Koordinationspolyedern von Cu(1), Cu(2) und Cu(3) zusammengefasst. Tab.21 und Tab.22 enthalten die resultierenden Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für Paratacamit aus der Verfeinerung Nr.2 (vgl. Tab. 20a), einer der beiden Verfeinerungen, bei der keine negativen anisotropen Temperaturfaktoren auftraten.

Nr.	Daten- satz	Gewichtung der Refl.	Atomform- faktoren	Extink- tions- Korr.	Berücksich- tigung nicht beob. Refl.	T-Faktoren	R/P _{gew.}	Resultie- rende neg. anisotrope T-Faktoren
1	1	alle w=1	$\text{Cu}^{\text{O}}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^{\text{O}}$	nein	nein	anisotrop	6.0/6.3	<u>keine</u>
2	1	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{\text{O}}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^{\text{O}}$	nein	ja	Cu, Cl: aniso O: isotrop	7.4/5.3	<u>keine</u>
3	1	alle w=1	$\text{Cu}^{\text{O}}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^{\text{O}}$	nein	ja	anisotrop	6.4/6.7	O(3)
4	1	alle w=1	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	nein	nein	anisotrop	5.8/6.3	Cu(3), O(3)
5	1	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	ja	nein	anisotrop	6.8/5.0	Cu(3), O(3)
6	1	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{\text{O}}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^{\text{O}}$	nein	nein	Cu, Cl: aniso O: isotrop	7.5/5.4	Cu(3)
7	1	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{\text{O}}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^{\text{O}}$	nein	nein	isotrop	9.2/7.0	—
8	1	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	nein	nein	isotrop	9.2/6.9	—
9	2	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	ja	nein	isotrop	10.0/10.5	—
10	2	alle w=1	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	ja	ja	anisotrop	6.4/7.0	O(3)
11	2	alle w=1	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	nein	nein	anisotrop	6.2/6.8	Cu(3), O(3)
12	3	alle w=1	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	nein	nein	anisotrop	7.3/7.4	O(3)
13	3	$w=1/\sigma^2(F_{\text{O}})$	$\text{Cu}^{2+}, \text{O}^{\text{O}}, \text{Cl}^-$	ja	ja	anisotrop	6.0/4.7	Cu(3), O(3)

Tab.20

Einfluss verschiedener Parameter der Strukturverfeinerung auf die resultierenden Bindungsabstände in den Cu-Polyedern von Paratacamit, $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

a) Variierte Parameter der Strukturverfeinerung

Cu(1)-O₆ OKTAEDER:

Cu(2)-O₄Cl₂ OKTAEDER:

Nr.	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-Cl
1	2.031(9)	2.184(15)	2.129(15)	2.020(16)	1.951(16)	2.766(3)
2	2.035	2.115	2.201	1.992	1.959	2.768
3	2.032	2.133	2.188	2.004	1.970	2.767
4	2.030	2.183	2.122	2.016	1.949	2.767
5	2.037	2.132	2.188	1.991	1.962	2.768
6	2.035	2.116	2.201	1.991	1.959	2.768
7	2.032	2.138	2.163	1.992	1.960	2.768
8	2.036	2.140	2.159	1.987	1.958	2.768
9	2.025	2.120	2.170	2.022	1.949	2.770
10	2.032	2.156	2.155	2.008	1.966	2.766
11	2.029	2.182	2.116	2.025	1.950	2.767
12	2.037	2.135	2.174	1.992	1.978	2.772
13	2.036	2.129	2.186	1.995	1.970	2.772

Cu(3)-O₄Cl₂ OKTAEDER:

Nr.	Cu-O(1)	Cu-O(1')	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-Cl	Cu-Cl'
1	1.953(11)	2.055(12)	1.970(14)	1.960(12)	2.666(5)	2.904(5)
2	2.014	2.000	1.995	1.949	2.670	2.900
3	2.000	2.008	1.996	1.933	2.686	2.886
4	1.952	2.053	1.970	1.961	2.666	2.903
5	2.002	2.002	1.988	1.945	2.668	2.902
6	2.013	2.001	1.994	1.950	2.668	2.900
7	1.982	2.024	1.981	1.961	2.667	2.903
8	1.976	2.022	1.979	1.960	2.666	2.903
9	1.993	2.017	1.968	1.961	2.667	2.902
10	1.992	2.015	1.985	1.947	2.681	2.886
11	1.964	2.043	1.969	1.960	2.672	2.897
12	2.007	1.998	1.985	1.950	2.677	2.892
13	2.007	2.003	1.999	1.951	2.666	2.900

Tab.20

Einfluss verschiedener Parameter der Strukturverfeinerung auf die resultierenden Bindungsabstände in den Cu-Polyedern von Paratacamit, γ -Cu₂(OH)₃Cl

b) Resultierende Bindungsabstände (Å)

Die in der ersten Kolonne aufgeführten Nr.1 bis 13 beziehen sich auf die in Tab.20 a) zusammengestellten verschiedenen Versuche der Strukturverfeinerung

ATOM	POSITION	x	y	z	$U(\text{\AA}^2 \times 10^2)$
Cu(1)	2(a)	0	0	0	*
Cu(2)	2(b)	0	0	0.50	*
Cu(3)	4(e)	0.2503(3)	0.2638(2)	0.4886(5)	*
Cl	4(e)	0.1927(3)	0.4996(6)	0.0814(6)	*
O (1)	4(e)	0.226 (1)	0.006 (2)	0.303 (2)	2.59(19)
O (2)	4(e)	0.044 (1)	0.190 (2)	0.318 (3)	3.52(28)
O (3)	4(e)	0.041 (1)	0.803 (2)	0.328 (2)	2.61(24)

Tab.21 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von Paratacamit, $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, monokline Raumgruppe $P2_1/a$ aus Verfeinerung Nr.2 in Tab.20a). * Anisotrope Temperaturfaktoren vgl. Tab.22

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu(1)	1.07(9)	1.41(11)	1.10(10)	-0.08(12)	0.65(8)	0.15(13)
Cu(2)	1.49(10)	1.27(10)	1.64(10)	-0.19(12)	1.18(9)	-0.19(13)
Cu(3)	1.22(7)	1.14(8)	1.38(8)	-0.24(6)	0.86(6)	0.75(6)
Cl	1.74(13)	2.02(15)	1.57(14)	-0.14(19)	0.94(12)	-0.03(19)

Tab.22 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^2$) der Schweratome in Paratacamit (aus Verfeinerung Nr.2 in Tab.20a). Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}k\ell b^{*}c^{*})]$.

Die Ursachen der aus den Tab.20a und Tab.20b ersichtlichen Schwierigkeiten einer endgültigen Verfeinerung der Kristallstruktur von Paratacamit sind vorderhand nicht geklärt. Es wären u.a. folgende Möglichkeiten denkbar:

- Die Strukturbestimmung erfolgte an einem (ev. domänenartig-) mikroskopisch verzwilligten Kristall, dessen Verzwilligung trotz sorgfältiger Prüfung der Einkristall-Reflexe nicht erkannt werden konnte.
- Die gewählte monokline Zelle beschreibt lediglich die "Sub-

struktur" der Verbindung. Bei einer Verfeinerung der Struktur in der wahren Ueberstruktur-Zelle könnten z.B. normal (4+2)-tetragonal elongierte $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Oktaeder resultieren. Da das einzige gefundene unverzwilligte Kriställchen, an dem die drei Intensitäts-Datensätze gemessen wurden, nicht mehr zur Verfügung steht, ist im Moment eine gezielte Suche nach all-fälligen Ueberstrukturreflexen leider nicht möglich.

- Auch die monokline Elementarzelle ist noch zu hochsymmetrisch, die wahre Symmetrie der Struktur ist triklin.

DSC-Messungen von Paratacamit-Proben im Temperaturbereich zwischen $+80^{\circ}\text{C}$ und -170°C ergaben keinerlei Hinweise auf Phasenübergänge der Art dynamischer Jahn-Teller-Effekt $\rightleftharpoons$ statischer Jahn-Teller-Effekt (vgl. Ziff.3.2.2.), die als Folge der von Fleet [99] postulierten unverzerrt oktaedrischen Koordination von 6 OH um Cu(1) erwartet werden könnten.

4. ZUR STRUKTURCHEMIE SECHSFACH K O O R D I N I E R T E R Mn(III) - V E R B I N D U N G E N

4.1. EINLEITUNG

Neben den Verbindungen des d^9 -Ions Cu(II) stellen auch die magnetisch normalen Komplexe von Mn(III) (d^4 , high-spin) häufig zitierte Beispiele von Jahn-Teller-verzerrten Strukturen dar. In wässriger Lösung ist das Mn(III)-Ion recht unbeständig, da es leicht zu Mn(II) reduziert wird. Auch in Abwesenheit von Reduktionsmitteln können Mn(III)-Verbindungen zu Mn(II) und Mn(IV) disproportionieren [5]. Diese beiden Oxydationsstufen des Mangans treten in kristallinen Substanzen auch nebeneinander auf, wie das Beispiel der mit $Cd_2Mn_3O_8$ isotypen Verbindung Mn_5O_8 zeigt, welche als $Mn(II)_2Mn(IV)_3O_8$ zu formulieren ist [142]. Obwohl einfache Mn(III)-Salze zur Disproportionierung neigen, können sie durch Komplexbildung mit Chelatliganden oder mit stark elektronegativen Liganden wie Fluorid, Chlorid oder Sauerstoff stabilisiert werden [143]. So sind eine ganze Reihe von Mn(III)-Fluorid-Komplexen bekannt, vgl. Tab.23 und Tab.27. Eine ausführliche Uebersicht über die Chemie von Mn(III)-Verbindungen findet sich in einer Arbeit über höhere Oxydationsstufen des Mangans von Levason und McAuliffe [144].

Die einzigen beschriebenen magnetisch anomalen (low-spin) Mn(III)-Komplexe sind die Salze des $[Mn(CN)_6]^{3-}$ -Ions. Alle übrigen Mn(III)-Verbindungen besitzen high-spin Konfiguration, weisen in regulär-oktaedrischer Umgebung einen entarteten ${}^5E_g(t_{2g}^3e_g)$ -Grundzustand auf und sollten eine merkliche Jahn-Teller-Verzerrung zeigen [5].

Im Gegensatz zu den sehr zahlreichen Beispielen genau bestimmter Strukturen von Cu(II)-Verbindungen ist die Strukturchemie des Mn(III)-Ions noch wenig entwickelt. Weitaus am häufigsten besitzt Mn(III) die Koordinationszahl sechs, doch sind auch einige Beispiele fünffach koordinierter Mn(III)-Komplexe bekannt. Tab.23 zeigt eine Zusammenfassung experimentell gesicherter Beispiele von Mn(III)-Strukturen.

KZ	KOORDINATIONSSPHAERE	ABSTAEENDE (Å)	BEISPIEL
5	<u>quadratisch-pyramidal</u> (verzerzt in Richtung trigonal-bipyramidal)	Mn-Cl: 2.241 2.241 2.328 2.336 2.583	Biphenyl-MnCl ₅ 1971, [145]
6	<u>unverzerzt- oktaedrisch</u>	Einziges gesichertes Beispiel: [Cr(NH ₃) ₆][MnF ₆], Mn-F: 1.922 (6x) [168] Der häufig zitierte und diskutierte Fall von Mn-acetylacetonat, "Mn(acac) ₃ ", (Morosin und Brathovde, 1964 [146] ist auf eine Verwechs- lung mit der analogen Co-Verbindung zurück- zuführen [147]!	
6	<u>(4+2)-tetragonal elongiert</u> (axiale Liganden senkrecht auf aequatorialer Ebene)	Mn-F : 1.853 (4x) 2.101 (2x)	(NH ₄) ₂ MnF ₅ 1969, [143]
6	<u>(4+2)-tetragonal elongiert</u> (axiale Liganden nicht senk- recht auf aeq. Ebene, auch aeq. Ebene etwas verzerzt)	Mn-S : 2.373 2.383 2.428 2.431 2.541 2.557	Mn[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃ 1972, [148]
6	<u>(2+4)-tetragonal gestaucht</u>	Mn-F : 1.815 (2x) 2.037 (2x) Mn-O : 2.006 (2x)	K ₂ MnF ₃ SO ₄ 1971, [149]
6	<u>(2+2+2)-orthorhombisch verzerzt</u>	Mn-F : 1.79 (2x) 1.91 (2x) 2.09 (2x)	MnF ₃ 1957, [150]

Tab.23 Beispiele experimentell gesicherter Koordinationssphären von Mn(III)-Verbindungen mit Koordinationszahlen (KZ) 5 oder 6

Neben den in Tab.23 erwähnten Verbindungen existieren auch einige Komplexe, in denen das Mn(III)X₆-Oktaeder sehr unregelmässig verzerzt ist. So treten in der von Norrestam [151] bestimmten Struktur von α-Mn₂O₃ fünf kristallographisch verschiedene Mn(III)-Atome auf, von denen eines durch sechs Sauerstoffe mit z.T. signifikant verschiedenen Abständen von 1.893, 1.912, 1.957, 2.010, 2.192 und 2.306 Å koordiniert wird. Auch in der komplexen Verbindung, (Mn pc py)₂O·2py, pc=phtalocyanato, py=Pyridin, besitzt Mn(III)

eine eher ungewöhnliche Koordination [152]: Die Struktur ist aus zwei annähernd ebenen und parallelen Mn-Phthalocyanin-Ringsystemen aufgebaut, welche über ein Sauerstoffatom zwischen den beiden Mn(III)-Atomen miteinander verbunden werden. Die Koordination wird durch ein N-Atom eines Pyridinmoleküls zu einem formal als (1+4+1)-verzerrt zu beschreibenden Oktaeder ergänzt. Die entsprechenden Abstände betragen: Mn-O=1.71 Å (extrem kurz!), Mn-N=1.96 Å (4x) und Mn-N=2.15 Å. Schliesslich sei auch noch erwähnt, dass für den EDTA-Komplex $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{OH}_2)]^-$ in Lösung das Auftreten eines siebenfach koordinierten Mn(III)-Ions angenommen wird [153].

Wie bereits in der Einleitung zu Ziff.3. eingehend diskutiert wurde, ist es auch für Mn(III)-Verbindungen sehr schwierig abzugrenzen, wie weit die experimentell beobachteten Verzerrungen als Folge des Jahn-Teller-Theorems zu betrachten sind, und wie gross der Einfluss anderer Faktoren wie sterische Wechselwirkungen zwischen Liganden oder geometrische Erfordernisse mehrzähliger Chelatliganden ist. Auch verbrückende resp. endständige Positionen der einzelnen Liganden sind zu berücksichtigen, wenn die einzelnen Bindungsabstände diskutiert werden. So wird z.B. der kurze Mn-F-Abstand von 1.815 Å in der in Tab.23 erwähnten Verbindung $\text{K}_2\text{MnF}_3\text{SO}_4$, welche ein (2+4)-tetragonal gestauchtes MnF_4O_2 -Oktaeder enthält, durch ein endständiges F-Atom gebildet, während der lange Abstand von 2.037 Å zu einem F-Atom mit verbrückender Funktion gehört. Die schwach tetragonal verzerrt oktaedrische Koordination von Mn(III) in der low-spin Verbindung $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ [154] ist ein weiteres Beispiel dafür, dass auch andere als Jahn-Teller-Einflüsse die Ausbildung verzerrter Strukturen begünstigen können.

Im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung von Jahn-Teller-Phasenübergängen in Verbindungen mit Cu(II) (d^9), Co(II) (d^7 , low-spin) und Mn(III) (d^4 , high-spin) [111] haben wir kürzlich den Komplex $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erstmals synthetisiert. Im folgenden wird die Kristallstrukturbestimmung dieser Verbindung beschrieben und im Zusammenhang mit der Tetragonalität (4+2)-tetragonal verzerrter $\text{Mn(III)}\text{X}_6$ -Oktaeder diskutiert.

4.2. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Präparation, Kristalldaten, experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung und die erreichten Resultate der Strukturverfeinerung von $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind unter Ziff.2 in den Tab.2,3 und 4 kurz zusammengefasst. Aufgrund der systematischen Auslöschung hkl mit $h+k=2n+1$ ergeben sich als mögliche Raumgruppen C2/m (zentrisch), Cm (azentrisch) oder C2 (azentrisch). Versuche zur Strukturbestimmung in den Raumgruppen C2/m und Cm zeigten, dass in der Struktur geringfügige Abweichungen von der durch eine Spiegelebene geforderten Symmetrie vorliegen müssen. Dies zwingt zur Annahme einer azentrischen Struktur mit der Raumgruppensymmetrie C2 . Der schlussendlich erreichte R-Wert der Strukturverfeinerung von 1.8% in der Raumgruppe C2 stellt eine Bestätigung dieser Annahme dar. Beim letzten Zyklus der Verfeinerung lagen die Verschiebungen aller variierten Parameter unter 0.3σ . Die resultierenden Parameter der Atome mit ihren isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab.24 angegeben, während in Tab.25 die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt sind. Drei der in Tab.24 aufgeführten Wasserstoffatome konnten aus Differenz-Fouriersynthesen ermittelt werden, die Lage des vierten H-Atoms wurde mit Hilfe stereochemischer Annahmen berechnet. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffe wurden in den letzten Zyklen der Strukturverfeinerung als nicht variierte Parameter eingesetzt.

Die Kristallstruktur von $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist charakterisiert durch isolierte, tetragonal-verzerrt oktaedrische Gruppen $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$. Diese Gruppen sind untereinander lediglich über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Gitterverband verknüpft. Die beiden kristallographisch verschiedenen Cs^+ -Ionen besetzen innerhalb dieser Anordnung Positionen mit einer irregulären 10er-Koordination durch je acht F-Atome und zwei O-Atome.

ATOM	POSITION	x	y	z	$U(\text{\AA}^2 \times 10^2)^a)$
Cs (1)	2 (a)	0	0.0278 (6)	0	2.47 (5)
Cs (2)	2 (b)	0	0.9709 (6)	0.50	2.92 (6)
Mn	4 (c)	0.5001 (2)	0.00	0.2502 (2)	1.39 (3)
F (1)	4 (c)	0.3557 (5)	0.0785 (11)	0.2613 (5)	2.3 (3)
F (2)	4 (c)	0.0782 (6)	0.7548 (12)	0.3074 (7)	3.1 (4)
F (3)	4 (c)	0.4249 (5)	0.7381 (11)	0.1910 (6)	2.9 (4)
F (4)	4 (c)	0.1350 (5)	0.4226 (13)	0.2333 (6)	2.7 (3)
O (1)	4 (c)	0.3447 (5)	0.8988 (16)	0.4759 (6)	2.8 (3)
O (2)	4 (c)	0.1456 (6)	0.5911 (17)	0.0100 (6)	2.5 (3)
H (11)	4 (c)	0.358	0.970	0.402	6.3
H (12)	4 (c)	0.244	0.838	0.420	6.3
H (21)	4 (c)	0.247	0.654	0.068	5.1
H (22)	4 (c)	0.131	0.528	0.085	5.1

Tab.24 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ^{a)} U-Werte vor anisotroper Verfeinerung

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs (1)	3.59 (5)	2.81 (7)	3.03 (4)	0	2.41 (4)	0
Cs (2)	3.54 (5)	2.45 (7)	2.98 (4)	0	2.21 (4)	0
Mn	1.77 (2)	2.23 (2)	1.90 (2)	-0.32 (1)	1.34 (2)	-0.24 (1)
F (1)	2.1 (2)	2.9 (3)	2.7 (2)	0.5 (2)	2.0 (2)	0.1 (2)
F (2)	3.9 (3)	3.5 (3)	4.6 (3)	-0.3 (3)	2.9 (3)	-0.3 (3)
F (3)	3.1 (2)	2.1 (2)	3.8 (3)	-1.6 (2)	2.5 (2)	-1.3 (2)
F (4)	3.1 (3)	5.2 (5)	3.6 (3)	0.0 (3)	2.6 (2)	0.3 (3)
O (1)	1.9 (2)	4.7 (3)	1.7 (2)	-0.6 (2)	1.0 (2)	-0.4 (2)
O (2)	3.7 (3)	6.5 (5)	2.2 (2)	-3.1 (3)	1.9 (2)	-1.2 (3)

Tab.25 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^2$) in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}h\ell a^{*}c^{*} + 2U_{23}k\ell b^{*}c^{*})]$.

Die Struktur des $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Oktaeders mit den entsprechenden Bindungsabständen ist in Fig.24 wiedergegeben. In erster Näherung kann diese als (4+2)-tetragonal elongiertes Oktaeder beschrieben werden. Eine genauere Betrachtung unter Berücksichtigung der σ -Werte der ermittelten Abstände (vgl. Tab.26) ergibt jedoch eine (2+2+1+1)-rhombisch verzerrt oktaedrische Konfiguration. Obwohl alle vier an Mn(III) koordinierenden, kristallographisch nicht-äquivalenten F-Atome die gleiche Anzahl weiterer Bindungspartner besitzen — je zwei Cs^+ mit Abständen zwischen 3.03 und 3.27 Å und je ein H-Atom (Wasserstoffbrücke) mit einem Abstand zwischen 1.58 und 1.69 Å — sind also die resultierenden Mn-F-Abstände signifikant verschieden. Die Anordnung der vier isolierten $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2^-$ -Einheiten in der monoklinen Elementarzelle ist aus Fig.25 ersichtlich.

In der folgenden Tab.26 sind die interatomaren Bindungsabstände und Bindungswinkel in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengefasst.

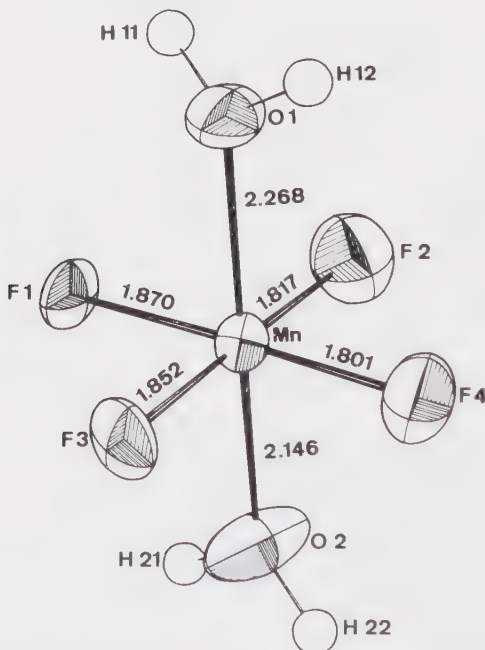


Fig.24 Struktur des isolierten $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Oktaeders in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und entsprechende Bindungsabstände (Å)

Die $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2^-$ -Oktaeder werden untereinander durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. Die O-F-Abstände von 2.58 Å bis 2.69 Å zeigen eine mittlere Stärke dieser Wasserstoffbrücken an und stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden, aus Neutronenbeugungsdaten ermittelten Abständen von

2.65 Å in $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [155] und 2.68 Å resp. 2.72 Å in $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [156]. Fig.26 enthält eine Darstellung der Verknüpfung der $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaeder durch Wasserstoffbrücken in den Ebenen (bc) und (ac).

a) $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaeder

Mn-F (1)	1.870 (7) Å	F (1)-Mn-F (2)	90.7 (4) °
Mn-F (2)	1.817 (8)	F (1)-Mn-F (3)	91.2 (3)
Mn-F (3)	1.852 (7)	F (1)-Mn-O (1)	90.4 (3)
Mn-F (4)	1.801 (8)	F (1)-Mn-O (2)	90.4 (3)
Mn-O (1)	2.268 (6)	F (2)-Mn-F (4)	90.1 (4)
Mn-O (2)	2.146 (6)	F (2)-Mn-O (1)	92.4 (3)
		F (2)-Mn-O (2)	88.2 (3)
		F (3)-Mn-F (4)	88.0 (4)
		F (3)-Mn-O (1)	87.7 (3)
F (1)-Mn-F (4)	178.4 (2) °	F (3)-Mn-O (2)	91.6 (3)
F (2)-Mn-F (3)	178.1 (4)	F (4)-Mn-O (1)	90.9 (3)
O (1)-Mn-O (2)	179.0 (4)	F (4)-Mn-O (2)	88.3 (3)

b) Cs (1)-Koordination

Cs (1)-F (1)	3.187 (4) (2x) Å
Cs (1)-F (2)	3.262 (8) (2x)
Cs (1)-F (3)	3.029 (8) (2x)
Cs (1)-F (4)	3.190 (8) (2x)
Cs (1)-O (2)	3.324 (11) (2x)

c) Cs (2)-Koordination

Cs (2)-F (1)	3.202 (7) (2x) Å
Cs (2)-F (2)	3.087 (9) (2x)
Cs (2)-F (3)	3.268 (7) (2x)
Cs (2)-F (4)	3.268 (5) (2x)
Cs (2)-O (1)	3.287 (10) (2x)

d) Koordination der Sauerstoffe O (1) und O (2)

O (1)-Mn	2.268 (6) Å	O (2)-Mn	2.146 (6) Å
O (1)-Cs (2)	3.287 (10)	O (2)-Cs (1)	3.324 (11)
O (1)-H (11)	1.01	O (2)-H (21)	1.01
O (1)-H (12)	1.00	O (2)-H (22)	1.00
Mn -O (1)-Cs (2)	102.3 (2) °	Mn -O (2)-Cs (1)	103.8 (3) °
Mn -O (1)-H (11)	115.8	Mn -O (2)-H (21)	121.1
Mn -O (1)-H (12)	120.9	Mn -O (2)-H (22)	118.6
Cs (2)-O (1)-H (11)	95.3	Cs (1)-O (2)-H (21)	93.1
Cs (2)-O (1)-H (12)	95.2	Cs (1)-O (2)-H (22)	91.6
H (11)-O (1)-H (12)	118.1	H (21)-O (2)-H (22)	116.8

e) Wasserstoffbrücken

O (1)-H (11) ... F (1)	2.636 (11) Å
H (11) ... F (1)	1.64
O (1)-H (12) ... F (2)	2.577 (9)
H (12) ... F (2)	1.58
O (2)-H (21) ... F (3)	2.686 (9)
H (21) ... F (3)	1.69
O (2)-H (22) ... F (4)	2.684 (12)
H (22) ... F (4)	1.69

Tab.26 Bindungsabstände und Bindungswinkel benachbarter Atome in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

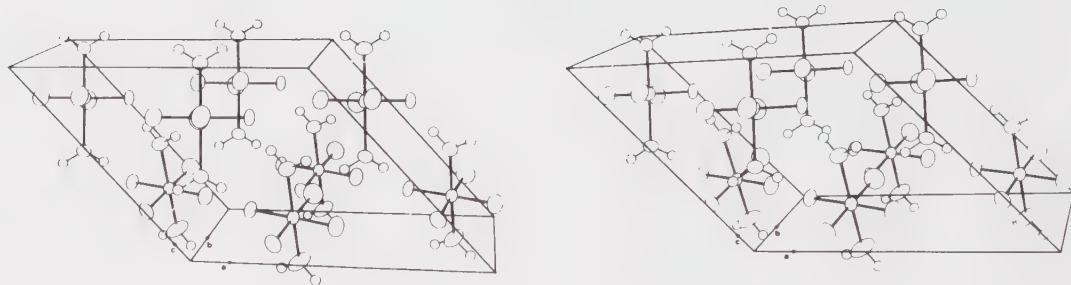


Fig.25 Stereoskopische Darstellung der Anordnung von verzerrt-oktaedrischen $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Gruppen in der Elementarzelle von $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

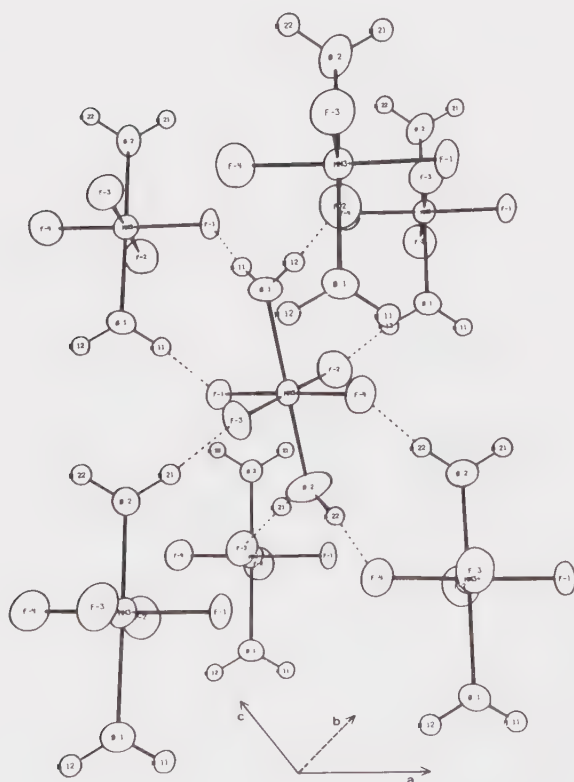


Fig.26a) Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaedern in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Wasserstoffbrücken: Zeichenebene (ac)

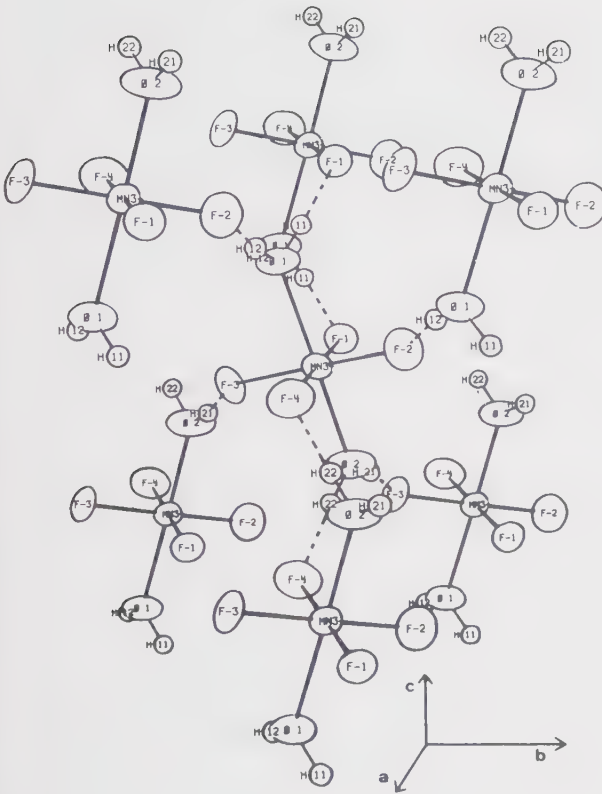


Fig.26b) Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaedern in $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Wasserstoffbrücken; Zeichenebene (bc)

4.3. KORRELATION DER TETRAGONALITÄT (4+2)-VERZERRTER Cu(II)- UND Mn(III)-KOMPLEXE

In Ziff.3.1.2. wurde die Tetragonalität T (4+2)-verzerrter CuO_6 -Oktaeder eingehend diskutiert. Eine graphische Darstellung der Tetragonalität von verschiedenen (4+2)-tetragonal elongierten CuO_6 -Oktaedern als Funktion der mittleren aequatorialen resp. axialen Bindungsabstände Cu-O ergab die in Fig.9 gezeigte Korrelation. Die Extrapolation der Daten in Richtung zunehmender Tetragonalität erlaubte die Voraussage eines abgeschätzten Cu-O-Abstandes von $2.07 \text{ \AA}$ für eine unverzerrt-oktaedrische Cu(II)-Koordination.

Für sechsfach koordinierte Mn(III)-Verbindungen sind die zur Verfügung stehenden Strukturdaten weit spärlicher als bei Cu(II)-Komplexen. Es sind auch nur wenige Strukturen bekannt, in denen isolierte MnX_6 - resp. MnX_4Y_2 -Oktaeder auftreten wie z.B. in K_2NaMnF_6 oder in der in Ziff.4.2. beschriebenen Verbindung $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (vgl. Tab.27). Vielfach ist selbst eine angenäherte strukturelle Äquivalenz der beteiligten Liganden in den bestimmten Kristallstrukturen nicht erfüllt. Trotzdem wird im folgenden der Versuch unternommen, in Analogie zu der Darstellung der Bindungsverhältnisse bei Cu(II)-Verbindungen (Fig.9) die Mn-O-Bindungsabstände R_S und R_L von (4+2)-tetragonal elongierten MnO_6 -Oktaedern mit der Tetragonalität zu korrelieren. Die Tetragonalität T ist definiert als R_S/R_L , wobei R_S den Mittelwert der vier aequatorialen und R_L den Mittelwert der zwei axialen Bindungsabstände darstellt. Da nur sehr wenige Mn(III)-Strukturen mit ausschliesslicher Beteiligung von Sauerstoffatomen als Liganden bekannt sind, wurden auch Mn(III)-Komplexe mit Fluorid oder Stickstoff als Ligandatome in diese Darstellung miteinbezogen. Dabei wurden Korrekturen zur "Normierung" der Mn-F- und Mn-N-Bindungslängen auf die entsprechenden Mn-O-Abstände aufgrund der Atomradien der Liganden durchgeführt.

Verwendet man für diese "Normierung" die kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling [157] von $0.64 \text{ \AA}$ für F, $0.66 \text{ \AA}$ für O und $0.70 \text{ \AA}$ für N, so resultiert eine Korrektur ΔR von $+0.02 \text{ \AA}$ für Mn-F-Abstände und von $-0.04 \text{ \AA}$ für Mn-N-Abstände. Dies führt

für die in Tab.27 zusammengefassten Mn(III)-Strukturen auf die Werte $R_S^{a)}$, $R_L^{a)}$ und $T^{a)}$. Die entsprechende graphische Darstellung der Tetragonalität $T^{a)}$ gegen die mittleren Mn-O-Bindungsabstände $R_S^{a)}$ bzw. $R_L^{a)}$ ist aus Fig.27a ersichtlich. Sie ergibt im Vergleich zu der analogen, im gleichen Massstab gezeichneten Analyse für Cu(II)-Verbindungen (Fig.9) eine eindeutig schlechtere Korrelation.

Die Korrelation kann jedoch verbessert werden, wenn man anstelle der Pauling'schen Atomradien die Unterschiede in den experimentell bestimmten mittleren aequatorialen Cu-X-Abständen für verschiedene Liganden X zur Festlegung neuer Werte für die Differenzen ΔR der Atomradien von F, O und N heranzieht. Hathaway [16] gibt als Mittelwerte R_S der aequatorialen Abstände aus sehr vielen bestimmten Cu(II)-Verbindungen $1.91 \text{ \AA}$ für Cu-F, $1.99 \text{ \AA}$ für Cu-O und $2.03 \text{ \AA}$ für Cu-N an. Daraus ergeben sich Korrekturen ΔR zur "Normierung" auf Mn-O-Bindungslängen von $+0.08 \text{ \AA}$ für Mn-F und $-0.04 \text{ \AA}$ für Mn-N-Abstände. Die mit Hilfe dieser Korrekturen ermittelten Werte sind in Tab.27 als $R_S^{b)}$, $R_L^{b)}$ und $T^{b)}$ bezeichnet. Aus Fig.27b ist ersichtlich, dass die Verwendung dieser Werte eine eindeutige Korrelation liefert zwischen der Tetragonalität T und den mittleren Bindungsabständen R_S resp. R_L . Die in Fig.27 schwarz hervorgehobenen Punkte entsprechen den Daten der von uns bestimmten Struktur des $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Extrapoliert man die Kurven in Fig.27b wiederum in Richtung zunehmender Tetragonalität T, so resultiert für ein hypothetisches unverzerrt-oktaedrisches Mn(III)O_6 -Polyeder (entsprechend $T=1.0$) ein Mn-O-Abstand von ca. $2.01 - 2.04 \text{ \AA}$.

Da kein Beispiel eines unverzerrten Mn(III)O_6 -Oktaeders bekannt ist, lässt sich diese Voraussage nicht anhand experimenteller Ergebnisse überprüfen wie bei den analogen Cu(II)-Verbindungen (vgl. Ziff.3.1.2.). Berücksichtigt man jedoch wiederum eine Korrektur dieser Mn-O-Abstände von $-0.08 \text{ \AA}$, um die entsprechenden Mn-F-Abstände zu erhalten, so ergibt sich der Bereich von ca. $1.93 - 1.96 \text{ \AA}$ für ein unverzerrtes MnF_6 -Oktaeder. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $1.92 \text{ \AA}$ für die Mn-F-Abstände (6x) in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ [168].

VERBINDUNG	Mn-X-AB- STÄNDE ($\text{\AA}$)	$R_S^a)$	$R_L^a)$	$T^a)$	$R_S^b)$	$R_L^b)$	$T^b)$
$\alpha\text{-NaMnO}_2$ [158]	O:1.92 (4x) O:2.40 (2x)	1.92	2.40	<u>0.800</u>	1.92	2.40	0.800
$\beta\text{-NaMnO}_2$ [159]	O:1.91 (2x) O:1.95 (2x) O:2.41 (2x)	1.93	2.41	<u>0.801</u>	1.93	2.41	0.801
$\gamma\text{-MnOOH}$ [160]	O:1.85 (2x) O:1.92 (2x) O:2.30 (2x)	1.885	2.30	<u>0.820</u>	1.885	2.30	0.820
LiMnO_2 [159]	O:1.89 (2x) O:1.96 (2x) O:2.29 (2x)	1.925	2.29	<u>0.841</u>	1.925	2.29	0.841
$\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diese Arbeit	F:1.801 F:1.817 F:1.852 F:1.870 O:2.146 O:2.268	1.855	2.207	<u>0.841</u>	1.915	2.207	0.868
$\text{Mn}(\text{O}_4\text{N}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14})$ "Mn(acac) $_2\text{N}_3$ " [161]	O:1.911 (2x) O:1.912 (2x) N:2.250 (2x)	1.912	2.210	<u>0.865</u>	1.912	2.210	0.865
ZnMn_2O_4 [162]	O:1.935 (4x) O:2.217 (2x)	1.935	2.217	<u>0.873</u>	1.935	2.217	0.873
$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ [143]	F:1.853 (4x) F:2.101 (2x)	1.873	2.121	<u>0.883</u>	1.933	2.181	0.886
$\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [163]	F:1.821 (2x) F:1.842 (2x) F:2.072 (2x)	1.852	2.092	<u>0.885</u>	1.912	2.152	0.888
K_2NaMnF_6 [164]	F:1.86 (4x) F:2.06 (2x)	1.88	2.08	<u>0.904</u>	1.94	2.14	0.907
$\text{Mn}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_3$ "Mn(trop) $_3$ " [165]	O:1.925 O:1.936 O:1.945 O:1.963 O:2.110 O:2.144	1.942	2.127	<u>0.913</u>	1.942	2.127	0.913
Cs_2KMnF_6 [166]	F:1.92 (4x) F:2.07 (2x)	1.94	2.09	<u>0.928</u>	2.00	2.15	0.930
$\text{Mn}(\text{O}_2\text{N}_4\text{C}_{43}\text{H}_{37})$ "(acac)Mn(pati) $_2$ " [167]	O:1.959 N:2.019 N:2.020 N:2.02 ? O:2.134 N:2.153	1.974	2.124	<u>0.929</u>	1.974	2.124	0.929

Tab.27 Gegenüberstellung der Mittelwerte der 4 äquatorialen Bindungsabstände ($=R_S$) und der 2 axialen Bindungsabstände ($=R_L$) von (4+2)-tetragonal elongierten Mn(III)-Oktaedern, in der Reihenfolge zunehmender Tetragonalität $T^a)$ (vgl. Text).

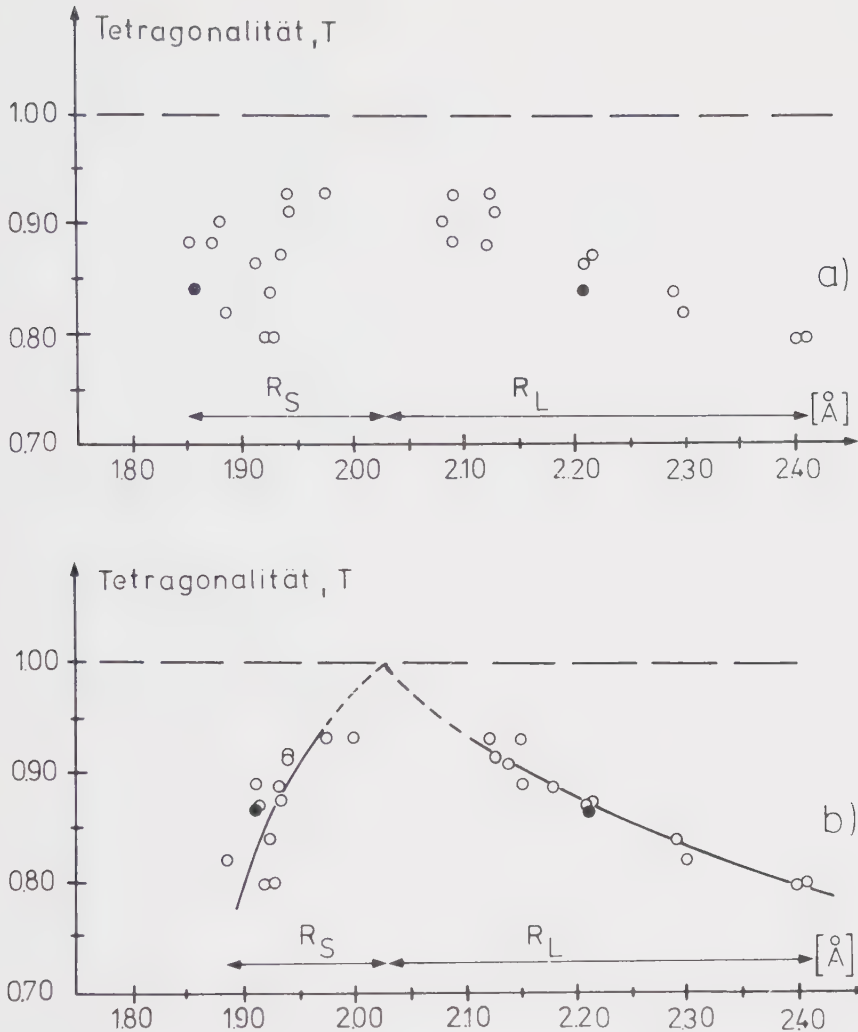


Fig.27

Tetragonality T of the compiled (4+2)-tetragonal elongated $Mn(III)O_6$ -Octahedra as a function of the average Mn-O distances R_S resp. R_L (cf. Text).

- a): Mn-X distances normalized to Mn-O "normalized" with help of covalent atomic radii according to Pauling [157]
- b): Mn-X distances normalized to Mn-O "normalized" with help of experimental mean values of equatorial Cu-X distances in (4+2)-distorted $Cu(II)X_6$ -Octahedra [16].

In the frequently cited and discussed case of the "undistorted-octahedral" compound Mn-acetylacetonate (cf. e.g. Cotton and Wilkinson, p.851[5] it should be noted according to Morosin and Brathovde [146] that

mittleren Mn-O-Abstände $1.872 \text{ \AA}$ betragen. Vergleicht man dies mit dem Wert von $2.01\text{--}2.04 \text{ \AA}$, der für den entsprechenden Mn-O-Abstand aus der Darstellung in Fig.27b resultiert, so ergibt sich eine Differenz, die eindeutig zu gross ist, um mit Unsicherheiten bei röntgenographischen Strukturbestimmungen erklärt werden zu können. In der Tat ist aufgrund einer neueren Arbeit über die Struktur von Mn-acetylacetonat [147] anzunehmen, dass bei der ersten Strukturbestimmung eine Verwechslung mit der analogen Co-Verbindung erfolgte.

Allgemein ist festzuhalten, dass die Tetragonalität R_S/R_L von sechsfach koordinierten Mn(III)-Verbindungen mit mittleren Werten um 0.85 bis 0.90 eindeutig grösser ist als bei den Cu(II)-Komplexen, in denen Mittelwerte um 0.80 auftreten, vgl. Fig.27 und Fig.9. Zusätzlich ist die Streuung der einzelnen R_L -Werte bei Mn(III) geringer als bei Cu(II). Diese Beobachtung dokumentiert die bekannte Tatsache, dass Cu(II)- im Gegensatz zu Mn(III)-Verbindungen eine ausgeprägte Tendenz zur quadratisch-planaren Koordination besitzen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D.W.Smith, J.Chem.Soc. (A) 1970, 1498
- [2] R.W.Jotham u. S.F.A.Kettle, Inorg.Chim.Acta 5, 183(1971)
- [3] P.T.Miller, P.G.Lenherth u. M.D.Joesten, Inorg.Chem. 12, 218(1973)
- [4] H.A.Jahn u. E.Teller, Proc.Roy.Soc. A 161, 220(1937)
- [5] F.A.Cotton u. G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, London, 3rd ed. (1972)
- [6] M.D.Sturge, Solid State Phys. 20, 91(1967)
- [7] R.Englmann, "The Jahn-Teller-Effect in Molecules and Crystals", Wiley-Interscience, London(1972)
- [8] I.B.Bersuker, Coord.Chem.Rev. 14, 357(1975)
- [9] W.L.Bragg, Phil.Mag. 28, 355(1914)
- [10] J.Zemann, Fortschr.d.Mineralogie 39, 59(1961)
- [11] L.E.Orgel u. J.D.Dunitz, Nature 179, 462(1957)
- [12] J.D.Dunitz u. L.E.Orgel, Advances Inorg.Chem.Radiochem. 2, 1(1960)
- [13] A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3rd Edn. 1962, 4th Edn. 1975, Clarendon Press, Oxford
- [14] B.J.Hathaway u. D.E.Billing, Coord.Chem.Rev. 5, 143(1970)
- [15] D.W.Smith, in Structure and Bonding, Vol 12(1972), p.49, Springer Verlag Berlin
- [16] B.J.Hathaway, in Structure and Bonding, Vol 14 (1973), p. 49, Springer Verlag Berlin
- [17] A.Pabst, Acta Cryst. 12, 733(1959)
- [18] L.Helmholz u. R.F.Kruh, J1.Amer.Chem.Soc. 74, 1176(1952)
- [19] M.Textor, E.Dubler u. H.R.Oswald, Inorg.Chem. 13, 1361(1974)
- [20] K.N.Raymond, D.W.Meek u. J.A.Ibers, Inorg.Chem. 7, 1111(1968)
- [21] S.C.Abrahams, J.L.Bernstein u. P.B.Jamieson, J1.Chem.Phys. 48, 2619(1968)
- [22] D.J.Hodgson, P.K.Hale u. W.E.Hatfield, Inorg.Chem. 10, 1061 (1971)
- [23] D.L.Cullen u. E.C.Lingafelter, Inorg.Chem. 10, 1264(1971)
- [24] R.Kiriyama, H.Ibamoto u. K.Matsuo, Acta Cryst. 7, 482(1954)
- [25] G.Davey u. F.S.Stephens, J.Chem.Soc. (A) 1971,1917
- [26] H.Montgomery u. E.C.Lingafelter, Acta Cryst. 20, 659(1966)
- [27] B.Morosin, Acta Cryst. B26, 1203(1970)
- [28] D.A.Langs u. C.R.Hare, Chem.Comm. 1967, 890
- [29] D.J.Hodgson, Progress in Inorganic Chemistry, Vol 19 (1975), p.173, ed. by S.Lippard, Interscience Publ., John Wiley and Sons, New York
- [30] R.D.Willett, C.Dwiggins, R.F.Kruh u. R.E.Rundle, J.Chem.Phys. 38, 2429(1963)
- [31] R.D.Willett, J.Chem.Phys. 44, 39(1966)
- [32] W.Ludwig u. M.Textor, Helv.Chim.Acta 54, 1143(1971)
- [33] J.N.vanNiekerk u. F.R.L.Schoening, Acta Cryst. 6, 227(1953)
- [34] J.G.Noltes, 6th Internat.Conf. on Organomet.Chem., Amherst, Massachusetts (U.S.A.), Abstracts of papers, P2(1973)
- [35] J.M.Guss, R.Mason, I.Søtofte, G.vanKoten u. J.G.Noltes, Chem. Comm. 1972, 446
- [36] D.Schwarzenbach, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH Zürich (1972), unveröffentlicht

- [37] W.R.Busing, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee
- [38] J.M.Stewart, F.A.Kundell u. J.C.Baldwin, "XRAY SYSTEM", Computer Science Center, Univ. of Maryland (1970)
- [39] International Tables for X-ray Crystallography, Vol III, Birmingham, Kynoch Press (1962)
- [40] D.Cromer u. J.Mann, Acta Cryst. A24, 321(1968)
- [41] ORTEP, C.K.Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1965)
- [42] A.D.Liehr u. C.J.Ballhausen, Annals of Physics, 3, 304(1959)
- [43] C.J.Ballhausen u. H.Johansen, Mol.Phys. 10, 183(1966)
- [44] A.D.Liehr, J.Phys.Chem. 64, 43(1960)
- [45] R.Scholder, in "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Ed. G.Brauer, Stuttgart (1962), Verlag F.Enke
- [46] P.Korber, Dissertation, Universität Zürich (1974)
- [47] E.Dubler, P.Korber u. H.R.Oswald, Acta Cryst. B29, 1929(1973)
- [48] S.Asbrink u. L.N.Norrby, Acta Cryst. B26, 8(1970)
- [49] B.J.Hathaway u. P.G.Hodgson, J1.Inorg.Nucl.Chem. 35, 4071(1973)
- [50] I.M.Procter, B.J.Hathaway u. P.Nicholls, J.Chem.Soc. (A) 1968, 1678
- [51] H.Jaggi u. H.R.Oswald, Acta Cryst. 14, 1041(1961)
- [52] C.K.Prout, J.R.Carruthers u. F.J.C.Rossotti, J.Chem.Soc. (A) 1971, 3350
- [53] S.Siegel u. H.R.Hoekstra, Acta Cryst. B24, 967(1968)
- [54] P.Kierkegard u. B.Nyberg, Acta Chem.Scand. 19, 2189(1965)
- [55] R.F.Zahrobsky u. W.H.Baur, Acta Cryst. B24, 508(1968)
- [56] W.H.Baur u. J.L.Robin, Acta Cryst. B28, 1448(1972)
- [57] B.R.Rao, Acta Cryst. 14, 738(1961)
- [58] L.Kihlborg u. E.Gebert, Acta Cryst. B26, 1020(1970)
- [59] F.Charbonnier, R.Faure u. H.Loiseleur, Acta Cryst. B31, 2693(1975)
- [60] S.Ray, A.Zalkin u. D.H.Templeton, Acta Cryst. B29, 2748(1973)
- [61] K.Okada, M.I.Kay, D.T.Cromer u. I.Almodovar, J1.Chem.Phys. 44, 1648(1966)
- [62] D.A.Langs u. C.R.Hare, Chem.Comm. 1967, 853
- [63] G.Smith, F.H.Moore u. C.H.L.Kennard, Cryst.Struct.Comm. 4, 407(1975)
- [64] M.I.Kay, I.Almodovar u. S.F.Kaplan, Acta Cryst. B24, 1312(1968)
- [65] R.V.G.S.Rao, K.Sundaramma u. G.S.Rao, Z.Kristallogr. 110, 231(1958)
- [66] W.H.Baur, Acta Cryst. 9, 515(1956)
- [67] F.K.Larsen, A.N.Christensen u. S.E.Rasmussen, Acta Chem.Scand. 21, 1281(1967)
- [68] A.N.Christensen u. R.G.Hazell, Acta Chem.Scand. 23, 1219(1969)
- [69] B.Morosin u. A.C.Larson, Acta Cryst. B25, 1417(1969)
- [70] B.Morosin, Acta Cryst. B25, 19(1969)
- [71] L.F.Dahl u. D.L.Wampler, Acta Cryst. 15, 903(1962)
- [72] H.R.Oswald, Y.Iitaka, S.Locci & A.Ludi, Helv.Chim.Acta 44, 2103(1961)
- [73] J.A.Baglio, H.A.Weakliem, F.Demelio & P.A.Vaughan, J.Inorg. Nucl.Chem. 32, 795(1970)
- [74] F.Akhtar, D.M.L.Goodgame, M.Goodgame, G.W.Rayner-Canham u. A.C.Skapski, Chem.Communications 1389, 1968

- [75] S.M.Jörgensen, Ber. 2, 460(1869)
- [76] E.Dubler u. L.Linowsky, Helv.Chim.Acta 58, 2604(1975)
- [77] B.J.Hathaway u. F.S.Stephens, J.Chem.Soc. (A) 1970, 385
- [78] Y.N.Mikhailov, V.G.Kuznetsov u. E.S.Kovaleva, Z.Strukt.Khim. 9, 710(1968)
- [79] E.E.Genser u. R.E.Connick, J.Chem.Physics 58, 990(1973)
- [80] F.vanBolhuis, P.B.Koster u. T.Migchelsen, Acta Cryst. 23, 90 (1967)
- [81] I.L.Karle, J.Chem.Physics 23, 1739(1955)
- [82] A.I.Kitaigorodskii, T.L.Khotsyanova u. Y.T.Struchkov, Z.Fiz. Khim. 27, 780(1953)
- [83] J.Runsink, S.Swen-Walstra u. T.Migchelsen, Acta Cryst. B28, 1331(1972)
- [84] J.Broekema, E.E.Havinga u. E.H.Wiebenga, Acta Cryst. 10, 596 (1957)
- [85] E.E.Havinga, K.H.Boswijk u. E.H.Wiebenga, Acta Cryst. 7, 487 (1954)
- [86] W.J.James, R.J.Hach, D.French u. R.E.Rundle, Acta Cryst. 8, 814(1955)
- [87] F.H.Herbststein u. M.Kapon, J.C.S.Chem.Comm. 677(1975)
- [88] R.Siepmann u. H.G.vonSchnering, Z.anorg.allg.Chem. 357, 289 (1968)
- [89] E.H.Wiebenga u. D.Kracht, Inorg.Chem. 8, 738(1969)
- [90] H.Müller, Theoret.chim.Acta 21, 110(1971)
- [91] R.C.Koch, M.D.Joesten u. J.H.Venable, J.Chem.Phys. 59, 6312 (1973)
- [92] B.Bleaney u. D.J.E.Ingram, Proc.Phys.Soc. (A) 63, 408(1950)
- [93] D.L.Cullen u. E.C.Lingafelter, Inorg.Chem. 9, 1858(1970)
- [94] M.D.Joesten, M.S.Hussain u. P.G.Lenhert, Inorg.Chem. 9, 151 (1970)
- [95] N.W.Isaacs u. C.H.L.Kennard, J.Chem.Soc (A), 1969 386
- [96] S.Takagi, M.D.Joesten u. P.G.Lenhert, Acta Cryst. B32, 326 (1976)
- [97] J.Pradilla-Sorzano u. J.P.Fackler, Jr., Inorg.Chem. 12, 1182 (1973)
- [98] C.L.Christ u. J.R.Clark, Amer.Mineral. 40, 907(1955)
- [99] M.E.Fleet, Acta Cryst. B31, 183(1975)
- [100] A.Abragam u. M.H.L. Pryce, Proc.Phys.Soc. A 63, 409(1950)
- [101] B.Bleaney u. K.D.Bowers, Proc.Phys.Soc. A 65, 667(1952)
- [102] H.Elliott u. B.J.Hathaway, Inorg.Chem. 5, 885(1966)
- [103] A.A.G.Tomlinson u. B.J.Hathaway, J.Chem.Soc (A), 1968 1905
- [104] J.D.Dunitz u. L.E.Orgel, J.Phys.Chem.Solids 3, 20(1957)
- [105] S.Takagi u. M.D.Joesten, Acta Cryst. B31, 1968(1975)
- [106] H.Elliott, B.J.Hathaway u. R.C.Slade, Inorg.Chem. 5, 669 (1966)
- [107] D.Reinen
- [108] E.Dubler, J.P.Matthieu u. H.R.Oswald, Proceedings of the 4th international Conference on Thermal Analysis, Budapest, Hungary, Vol 1, 377(1974)
- [109] D.Reinen u. C.Friebel, private Mitteilung. (1974)
- [110] H.O.Wellern, Dissertation (1973), Universität Marburg/Lahn, B.R.D.
- [111] J.P.Matthieu, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich

- [112] D.Reinen u. J.Grefer, Z.Naturforsch. 28, 1185(1973)
[113] J.Grefer u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 28, 464(1973)
[114] H.R.Oswald, priv.Mitteilung. (1975)
[115] P.Holba, M.Nevřiva u. E.Pollert, Mat.Res.Bull, im Druck
[116] C.Friebel, Z.anorg.allg.Chem. 417, 197(1975)
[117] W.B.Cowan u. M.J.Zuckermann, Solid State Comm. 16, 207(1975)
[118] E.Hellner, Universität Marburg/Lahn, B.R.D., private Mitteilung (1975)
[119] S.Takagi, M.D.Joesten u. P.G.Lenher, Acta Cryst. B31, 596 (1975)
[120] S.Takagi, P.G.Lenher u. M.D.Joesten, J1.Am.Chem.Soc. 96, 6606(1974)
[121] B.J.Hathaway u. R.C.Slade, J.Chem.Soc. (A), 1968, 85
[122] E.A.J.Burke u. P.Maaskant, Neues Jahrb.Mineral.Monatsh. 1970, 558
[123] M.H.L.Pryce, K.P.Sinha u. Y.Tanabe, Mol.Phys. 9, 33(1965)
[124] A.J.Edwards u.R.D.Peacock, J.Chem.Soc.(London) 1959, 4126
[125] A.Okazaki u. Y.Suemune, J.physic.Soc.Japan 16, 176(1961)
[126] K.Knox, J1.Chem.Phys. 30, 991(1959)
[127] R.Haegle u. D.Babel, Z.anorg.allg.Chem. 409, 11(1974)
[128] C.Friebel u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 407, 193(1974)
[129] H.G.vonSchnering, Z.anorg.allg.Chem. 353, 13(1967)
[130] H.G.vonSchnering, Z.anorg.allg.Chem. 400, 201(1973)
[131] B.Kamenar, Acta Cryst. B25, 800(1969)
[132] S.Takagi, M.D.Joesten u. P.G.Lenher, J.Am.Chem.Soc. 97, 444 (1975)
[133] F.S.Stephens, J.Chem.Soc (A) 1969, 883
[134] C.K.Prout, R.A.Armstrong, J.R.Carruthers, J.G.Forrest, P. Murray-Rust u. F.J.C.Rossotti, J.Chem.Soc. (A) 1968, 2791
[135] F.Hanič u. I.A.Cakajdova, Acta Cryst. 11, 610(1958)
[136] H.R.Oswald u. W.Feitknecht, Helv.Chim.Acta 47, 272(1964)
[137] C.Fronde, Min.Mag. 29, 34(1950)
[138] H.R.Oswald u. J.R.Guenter, J.Appl.Cryst. 4, 530(1971)
[139] J.R.Guenter, private Mitteilung (1971)
[140] P.M.deWolff, Acta Cryst. 6, 359(1953)
[141] P.M.deWolff, private Mitteilung (1971)
[142] H.R.Oswald u. M.J.Wampetich, Helv.Chim.Acta 50, 2023(1967)
[143] D.R.Sears u. J.L.Hoard, J.Chem.Phys. 50, 1066(1969)
[144] W.Levason u. C.A.McAuliffe, Coord.Chem.Rev. 7, 353(1972)
[145] I.Bernal, N.Elliott u. R.Lalancette, Chem.Comm. 1971, 803
[146] B.Morosin u. J.R.Brathovde, Acta Cryst. 17, 705(1964)
[147] J.P.Fackler u. A.Avdeef, Inorg.Chem. 13, 1864(1974)
[148] P.C.Healy u. A.H.White, J.Chem.Soc.(Dalton) 1972, 1883
[149] A.J.Edwards, J.Chem.Soc (A) 1971, 3074
[150] M.A.Hepworth u. K.H.Jack, Acta Cryst. 10, 345(1957)
[151] R.Norrestam, Acta Chem.Scand. 21, 2871(1967)
[152] L.H.Vogt, A.Zalkin u. D.H.Templeton, Inorg.Chem. 6, 1725 (1967)
[153] Y.Yoshino, A.Ouchi, T.Tsunoda u. M.Kojima Can.J.Chem. 40, 775(1962)
[154] M.P.Gupta, H.J.Milledge u. A.E.McCarthy, Acta Cryst. B30, 656(1974)
[155] S.C.Abrahams u. E.Prince, J.Chem.Phys. 36, 50(1962)
[156] W.C.Hamilton, Acta Cryst. 15, 353(1962)

- [157] L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd Edn., Oxford University Press, Oxford (1940)
- [158] M.Jansen u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 399, 163(1973)
- [159] R.Hoppe, G.Brachtel u. M.Jansen, Z.anorg.allg.Chem. 417, 1(1975)
- [160] M.J.Buerger, Z.Kristallogr. 95, 163(1936)
- [161] B.R.Stults, V.M.Day, E.L.Tassett u. R.S.Marianelli, Inorg. Nucl.Chem.Lett. 9, 1259(1973)
- [162] M.Noguès u. P.Poix, C.R.Acad.Sc.Paris, Sér.C 271, 1318(1971)
- [163] A.J.Edwards, J.Chem. Soc (A) 1971, 2653
- [164] K.Knox, Acta Cryst 16, A 45(1963)
- [165] A.Avdeef, J.A.Costamagna u. J.P.Fackler, Inorg.Chem. 13, 1854 (1974)
- [166] S.Schneider u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 376, 268(1970)
- [167] M.Bartlett u. G.J.Palenik, Chem.Comm. 1970, 416
- [168] K.Wieghardt u. J.Weiss, Acta Cryst. B28, 529(1972)

